

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002 年 2 月 14 日 (14.02.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/12398 A1

(51) 国際特許分類: C09B 23/04, G03C 1/14, 1/20

南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会社
内 Kanagawa (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP01/06689

(22) 国際出願日: 2001 年 8 月 3 日 (03.08.2001)

(74) 代理人: 今村正純, 外(IMAMURA, Masazumi et al.);
〒104-0031 東京都中央区京橋一丁目8番7号 京橋日
殖ビル8階 Tokyo (JP).

(25) 国際出願の言語: 日本語

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,
LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ,
PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT,
TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2000-240144 2000 年 8 月 8 日 (08.08.2000) JP
特願2000-240145 2000 年 8 月 8 日 (08.08.2000) JP
特願 2000-331018
2000 年 10 月 30 日 (30.10.2000) JP
特願2001-87914 2001 年 3 月 26 日 (26.03.2001) JP

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW,
MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM,
AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 富士写
真フイルム株式会社 (FUJI PHOTO FILM CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒250-0193 神奈川県南足柄市中沼210番地
Kanagawa (JP).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

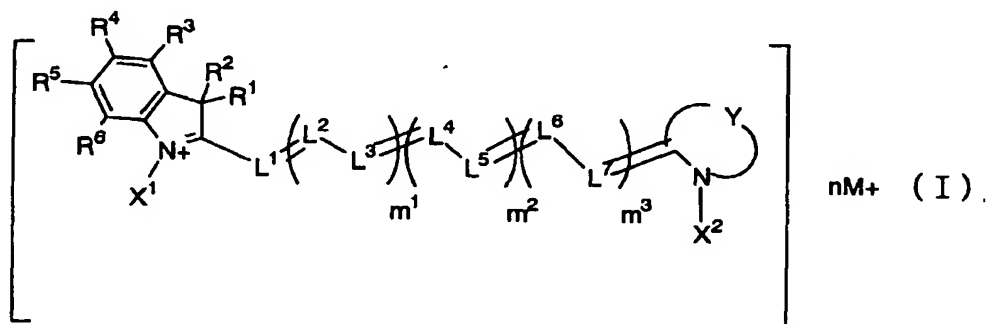
(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 川上 雅
之 (KAWAKAMI, Masayuki) [JP/JP]. 北口 博 司
(KITAGUCHI, Hiroshi) [JP/JP]; 〒250-0193 神奈川県

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: CYANINE DYES

(54) 発明の名称: シアニン色素



(57) Abstract: Compounds of the general formula (I) or salts thereof, useful in the production of silver halide photographic sensitive materials: (I) wherein R¹ and R² are each alkyl or aryl; R³ to R⁶ are each hydrogen, alkyl, aryl, heteroaryl, halogeno, cyano, carboxyl, or sulfo; X¹ and X² are each C₁₋₁₅ alkyl or aryl, with the proviso that the total number of carboxyl groups present in X¹ and X² is four or below; m¹ to m³ are each 0 or 1; L¹ to L⁷ are each a methine group; M is hydrogen, a metal, or a quaternary ammonium salt; Y is nonmetal elements necessary for forming a 5- to 10-membered heterocycle; and n is an integer of 1 to 7 which is necessary for neutralizing the charge.

[続葉有]

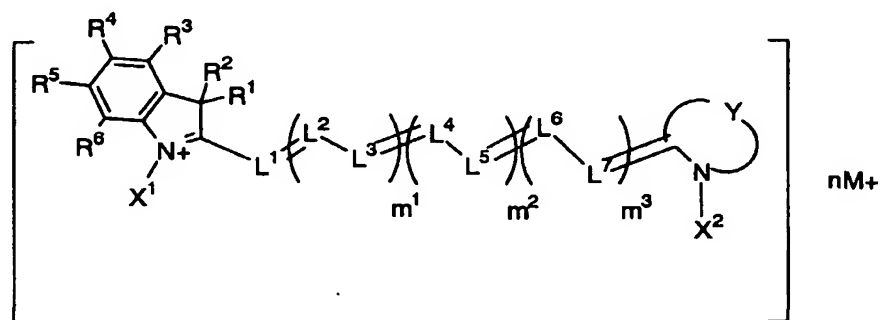


WO 02/12398 A1



(57) 要約:

ハロゲン化銀写真感光材料の製造に有用な下記の一般式 (I) :



[R^1 及び R^2 はアルキル基又はアリール基を示し; $R^3 \sim R^6$ は水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、ハロゲン原子、シアノ基、カルボキシ基、又はスルホ基を示し; X^1 及び X^2 は炭素数1~15のアルキル基又はアリール基を示すが、 X^1 及び X^2 に存在するカルボキシ基の総個数は4個以下であり; $m^1 \sim m^3$ は0又は1を示し; $L^1 \sim L^7$ はメチン基を示し; M は水素原子、金属、又はアンモニウム4級塩を示し; Y は5ないし10員のヘテロ環を形成するのに必要な非金属元素を示し; n は電荷を中和するために必要な1~7の整数を示す]で表される化合物又はその塩。

明 細 書

シアニン色素

技術分野

本発明は、インドレニン環 1 位に 4 個以下のカルボキシル基を有するシアニン類及びインドレニン環上にアリール基又はヘテロアリール基を有するシアニン類に関するものである。

背景技術

ハロゲン化銀写真感光材料において、特定の波長の光を吸収させる目的で、写真乳剤層又はその他の層を着色することがしばしば行われる。写真乳剤層に入射すべき光の分光組成を制御することが必要なとき、写真感光上の写真乳剤層よりも支持体から遠い側に着色層が設けられる。このような着色層はフィルター層と呼ばれる。写真乳剤層を通過する際あるいは透過後に散乱された光が、乳剤層と支持体の境界、あるいは乳剤層と反対側の感光材料の表面で反射されて再び写真乳剤層中に入射することにもとづく画像のボケ、すなわちハレーションを防止することを目的として、写真乳剤層と支持体の間、あるいは支持体と写真乳剤層とは反対の面に着色層を設けることが行われる。このような着色層はハレーション防止層と呼ばれる。重層カラー感光材料の場合には、各層の中間にハレーション防止層が置かれることもある。写真乳剤層中での光の散乱にもとづく画像鮮鋭度の低下(この現象は一般にイラジェーションと呼ばれている)を防止するために、写真乳剤層を着色することも行われる。

これらの着色すべき層は、親水性コロイドからなる場合が多く、従ってその着色のためには通常、水溶性染料を層中に含有させる。この染料は下記のような条件を満足することが必要である。

- (1) 使用目的に応じた適正な分光吸収を有すること。
- (2) 写真化学的に不活性であること。つまりハロゲン化銀写真感光材料の性能

に化学的な意味での悪影響、例えば感度の低下、潜像退行、あるいはカブリを与えないこと。

(3) 写真処理過程において脱色されるか、溶解除去されて、処理後の写真感光材料上に有害な着色を残さないこと。

(4) 溶液中あるいは写真材料中での経時安定性に優れること。

このような条件を満足する染料として、従来可視光又は紫外線を吸収する多くの染料が知られている。これらは700nm以下の波長に増感された従来の写真要素において像改良目的のために適しており、特に、トリアリールメタン及びオキソノール染料はこれらに関連して広く用いられている。

一方、近年赤外波長に増感された記録材料、例えば近赤外レーザーの出力を記録する記録材料としての写真感光材料用にスペクトルの赤外領域で吸収するハレーション防止及びイラジェーション防止染料の開発が要望されている。例えば、このような写真感光材料の露光方法の一つに原図を走査し、その画像信号に基づいてハロゲン化銀写真感光材料上に露光を行い、原図の画像に対応するネガ画像もしくはポジ画像を形成するいわゆるスキャナー方式による画像形成方法が知られている。この方法においてスキャナー方式の記録用光源として、半導体レーザーが最も好ましく使われている。この半導体レーザーは、小型で安価、しかも変調が容易であり、他のHe-Neレーザー、アルゴンレーザーなどよりも長寿命でかつ赤外域に発光するため、赤外域に感光性を有する感光材料を用いると、明るいセーフライトが使用できるため、取り扱い作業性が良くなるという利点を有している。

しかしながら、スペクトルの赤外域に吸収を有し、前記した(1)、(2)、(3)、および(4)の条件、特に(2)と(3)の条件を満たす適当な染料が無いため、赤外域に高い感光性を有し、かつハレーションやイラジェーションの防止された優れた感光材料が少なく、従って上記のごとく優れた性能を有する半導体レーザーの特性を十分に生かすことができないのが実状である。

インドレニン環1位に2つのカルボキシル基を有するシアニン類に関する従来

の技術としては、特開昭63-144344号公報に2つのカルボキシアルキル基を有するシアニン色素類が開示されているが、インドレニン骨格を含むシアニン色素類はこれまで知られていなかった。

また、インドレニン環1位にカルボキシ基を有するシアニン類に関する従来の技術としては、米国特許第6,002,003号明細書にカルボキシアルキル基を有するスルホインドレニンシアニン色素類が開示されているが、メチン基が無置換の化合物に限定されており、メチン基上に置換基を有するスルホインドレニンシアニン色素類はこれまで例がなかった。

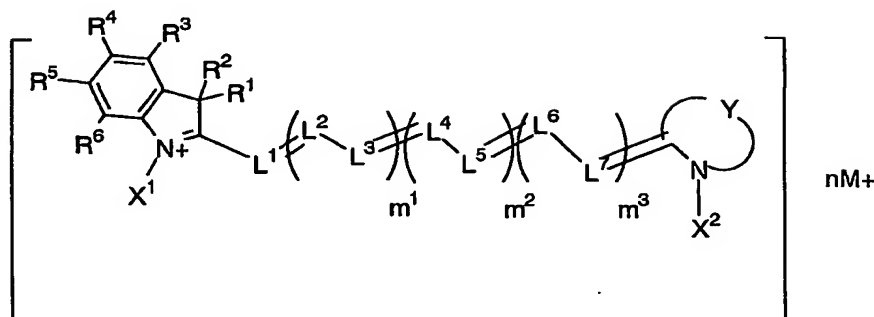
一方、インドレニン環上にアリール基又はヘテロアリール基を有するシアニン類に関する技術としては、米国特許第6,004,536号明細書にフェニル基やスルホフェニル基を有するシアニン色素類が開示されている。しかしながら、このシアニン色素類は、1位窒素上の置換基が炭素数7～30の炭化水素基に限定されており、炭素数6以下、特にスルホ基等を1位に有するシアニン色素類は開示されていない。また、該特許での具体例はトリメチン及びペンタメチンシアニン色素類のみであり、アリール基又はヘテロアリール基を有するヘプタメチンシアニン類は開示されていない。

発明の開示

本発明の課題は、前記した(1)、(2)、(3)、および(4)の条件を満たす染料を提供することにある。より具体的には、写真乳剤の写真特性に悪影響を及ぼさず、かつ現像処理後の残色が少ない赤外感光性として有用な新規なシアニン色素を提供することが本発明の課題である。また、その化合物を含むハロゲン化銀写真感光材料を提供することも本発明の課題である。

本発明者らは上記の課題を解決すべく鋭意研究を行った結果、下記の一般式(I)及び一般式(II)で表される化合物またその塩が上記の特徴を有しており、ハロゲン化銀写真感光材料を製造するために有用であることを見出し、本発明を完成するに至った。

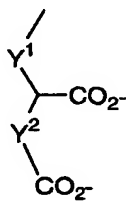
すなわち、本発明は、下記の一般式 (I) :



[式中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に炭素数1～10の置換若しくは無置換のアルキル基又は置換若しくは無置換のアリール基を示し、 R^1 及び R^2 は互いに結合して環を形成してもよく； R^3 、 R^4 、 R^5 、及び R^6 はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1～6の置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換のヘテロアリール基、ハロゲン原子、シアノ基、カルボキシル基、又はスルホ基を示し、 R^3 、 R^4 、 R^5 、及び R^6 からなる群から選ばれる隣接する2個の基は互いに連結して環を形成していてもよく； X^1 及び X^2 はそれぞれ独立に炭素数1～15の置換若しくは無置換のアルキル基又は置換若しくは無置換のアリール基を示すが、 X^1 及び X^2 に存在するカルボキシル基の総個数は4個以下であり、ただし、 X^1 及び X^2 に存在するカルボキシル基の総個数が0又は1個の場合には、 X^1 及び X^2 はそれぞれ独立に炭素数1～5のカルボキシアルキル基又は炭素数1～5のスルホアルキル基であり、かつ R^3 、 R^4 、 R^5 、及び R^6 の少なくとも1つは置換若しくは無置換のアリール基又は置換若しくは無置換のヘテロアリール基を示し； m^1 は0又は1を示し； m^2 は0又は1を示し； m^3 は0又は1を示し； L^1 、 L^2 、 L^3 、 L^4 、 L^5 、 L^6 、及び L^7 はそれぞれ独立に置換又は無置換のメチン基を示し、上記メチン基のうち2以上のメチン基が置換基を有する場合には、該置換基は互いに連結して環を形成してもよく、ただし、 X^1 及び X^2 がそれぞれ1つずつのカルボキシル基を有する場合には、 L

L^1 、 L^2 、 L^3 、 L^4 、 L^5 、 L^6 、及び L^7 からなる群から選ばれる少なくとも一つのメチン基は置換基を有するメチン基であり、かつ R^4 はスルホ基を示し；Mは水素原子、金属、又はアンモニウム4級塩を示し；Yは5ないし10員のヘテロ環（該ヘテロ環は縮合環であってもよい）を形成するのに必要な非金属元素を示し；nは電荷を中和するために必要な1～7の整数を示す]で表される化合物又はその塩を提供するものである。

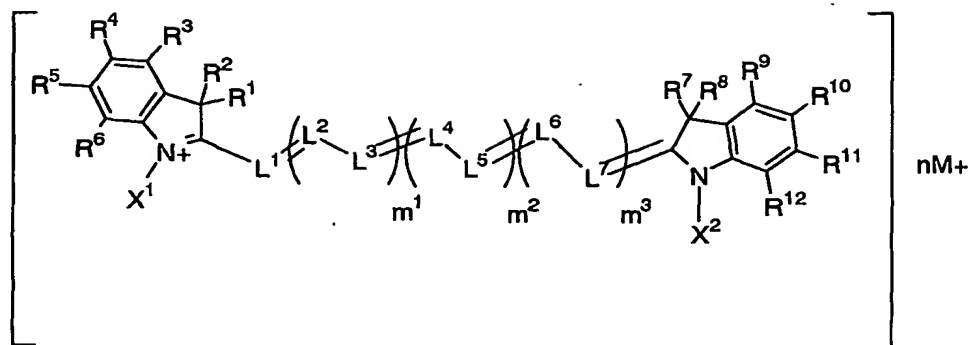
この発明の好ましい態様によれば、 m^1 、 m^2 、及び m^3 が同時に1であり、さらに X^1 が下記の式(i)：



(式中、 Y^1 及び Y^2 はそれぞれ独立に置換又は無置換の2価の連結基を示す)で表される基であることがより好ましい。

また別の好ましい態様によれば、 X^1 及び X^2 がそれぞれ独立に炭素数1～5のカルボキシアルキル基又は炭素数1～5のスルホアルキル基であり、かつ R^3 、 R^4 、 R^5 、及び R^6 の少なくとも1つは置換若しくは無置換のアリール基又は置換若しくは無置換のヘテロアリール基であることが好ましい。また、 X^1 及び X^2 が有するカルボキシル基の総個数が0又は1個の場合も好ましい。

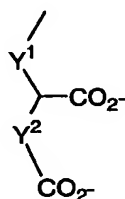
上記の一般式(I)に包含される好ましい化合物又はその塩として、下記の一般式(II)：



〔式中、 R^1 、 R^2 、 R^7 、及び R^8 はそれぞれ独立に炭素数1～10の置換若しくは無置換のアルキル基又は置換若しくは無置換のアリール基を示し、 R^1 と R^2 、及び／又は R^7 と R^8 は互いに結合して環を形成してもよく； R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、及び R^{12} はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1～6の置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換のヘテロアリール基、ハロゲン原子、シアノ基、カルボキシ基、又はスルホ基を示し、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、及び R^{12} は互いに連結して環を形成してもよく； X^1 及び X^2 はそれぞれ独立に炭素数1～15の置換若しくは無置換のアルキル基又は置換若しくは無置換のアリール基を示すが、 X^1 及び X^2 に存在するカルボキシ基の総個数は4個以下であり、ただし、 X^1 及び X^2 に存在するカルボキシ基の総個数が0又は1個の場合には X^1 及び X^2 はそれぞれ独立に炭素数1～5のカルボキシアルキル基又は炭素数1～5のスルホアルキル基であり、かつ R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、及び R^{12} の少なくとも1つは置換若しくは無置換のアリール基又は置換若しくは無置換のヘテロアリール基を示し、； m^1 は0又は1を示し； m^2 は0又は1を示し； m^3 は0又は1を示し； L^1 、 L^2 、 L^3 、 L^4 、 L^5 、 L^6 、及び L^7 はそれぞれ独立に置換又は無置換のメチン基を示し、上記メチン基のうち2以上のメチン基が置換基を有する場合には、該置換基は互いに連結して環を形成してもよく、ただし、 X^1 及び X^2 がそれぞれ1つずつのカルボキシ基を有する場合は、 L^1 、 L^2 、 L^3 、 L

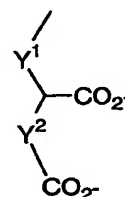
4 、 L^5 、 L^6 、及び L^7 からなる群から選ばれる少なくとも一つのメチン基は置換基を有するメチン基であり、かつ R^4 及び R^{10} はスルホ基を示し； M は水素原子、金属、又はアンモニウム 4 級塩を示し； n は電荷を中和するために必要な 1～7 の整数を示す] で表される化合物又はその塩を提供するものである。

この発明の好ましい態様によれば、 m^1 、 m^2 、及び m^3 が同時に 1 であり、さらに X^1 が下記の式 (i)：



(式中、 Y^1 及び Y^2 はそれぞれ独立に置換又は無置換の 2 価の連結基を示す) で表される基である。

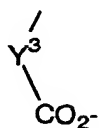
さらに好ましい態様によれば、 X^1 及び X^2 がそれぞれ独立に下記の式 (i)：



(式中、 Y^1 及び Y^2 はそれぞれ独立に置換又は無置換の 2 価の連結基を示す) で表される基である。

また別の好ましい態様によれば、 X^1 及び X^2 がそれぞれ独立に炭素数 1～5 のカルボキシアルキル基又は炭素数 1～5 のスルホアルキル基であり、かつ R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、及び R^{12} の少なくとも 1 つが置換若しくは無置換のアリール基又は置換若しくは無置換のヘテロアリール基であることが好ましい。また、 X^1 及び X^2 が有するカルボキシル基の総個数が 0 又は 1 個の場合も好ましい。

一般式 (II) の別の好ましい態様によれば、 X^1 及び X^2 がそれぞれ独立に下記式：



(式中、 Y^3 は炭素数1～10の炭化水素基を示す)で表される基であり、 L^1 、 L^2 、 L^3 、 L^4 、 L^5 、 L^6 、及び L^7 からなる群から選ばれる少なくとも一つのメチン基は置換基を有するメチン基であり、かつ R^4 及び R^{10} はスルホ基である。

別の観点からは、上記の一般式(I)で表される化合物及び一般式(II)で表される化合物からなる群から選ばれる化合物又はその塩を含むハロゲン化銀写真感光材料が提供される。また、ハロゲン化銀写真感光材料の製造のための上記の一般式(I)で表される化合物及び一般式(II)で表される化合物からなる群から選ばれる化合物又はその塩の使用も本発明により提供される。

発明を実施するための最良の形態

R^1 、 R^2 、 R^7 、及び R^8 が示す炭素数1～10のアルキル基は、直鎖状、分枝鎖状、環状、又はそれらの組み合わせのいずれでもよい(本明細書において特に言及しない場合には、アルキル基又はアルキル部分を含む置換基のアルキル部分について同様である)。無置換のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基を用いることができる。置換アルキル基上に存在する置換基の個数、種類、置換位置は特に限定されない。置換アルキル基としては、例えば、スルホアルキル基、カルボキシアルキル基、ヒドロキシアルキル基、アルコキシアルキル基、アミノアルキル基、ハロゲノアルキル基、シアノアルキル基、アリール置換アルキル基、ヘテロアリール置換アルキル基を用いることができる。

R^1 、 R^2 、 R^7 、及び R^8 が示すアリール基は単環又は縮合環のいずれでもよく、6～14員のアリール基、好ましくは6～10員のアリール基を用いることができる(本明細書中において特に言及しない場合には、アリール基又はアリール部分を含む置換基のアリール部分について同様である)。アリール基として、好まし

くはフェニル基又はナフチル基、より好ましくはフェニル基を挙げることができる。置換アリール基としては、スルホフェニル基、ヒドロキシフェニル基、アミノフェニル基を用いることができる。

また、 R^1 と R^2 、 R^7 と R^8 は互いに連結して環を形成してもよい。形成される環としては、例えばシクロペンチル環、シクロヘキシル環などを挙げることができる。 R^1 、 R^2 、 R^7 、及び R^8 はメチル基又はエチル基である事が好ましく、メチル基であることがより好ましい。

R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、及び R^{12} はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1～6の置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換のヘテロアリール基、ハロゲン原子、シアノ基、カルボキシル基、又はスルホ基を示し、 R^3 、 R^4 、 R^5 、及び R^6 、あるいは R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、及び R^{12} からなる群から選ばれる隣接する2個の基は互いに独立して連結して環を形成していてもよい。

形成される環は飽和又は不飽和のいずれでもよく、炭化水素環又はヘテロ環のいずれであってもよい。例えば、 R^3 と R^4 、 R^4 と R^5 、 R^5 と R^6 、 R^9 と R^{10} 、 R^{10} と R^{11} 、 R^{11} と R^{12} がそれぞれ結合して、例えばベンゼン環あるいはピリジン環の様な芳香族ヘテロ環を形成することができる。これらの好ましい例として R^3 と R^4 、 R^9 と R^{10} が結合してベンゼン環を形成する場合が挙げられる。

R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 及び R^{12} が示すアリール基としては、例えばフェニル基又はナフチル基を用いることができ、ヘテロアリール基としては、例えばチエニル基、ベンゾチエニル基、フリル基、ベンゾフリル基、ピロリル基、イミダゾリル基、又はキノリル基を用いることができる。アリール基及びヘテロアリール基上には、任意の置換基が1～4個程度存在していてもよい。置換基の位置は限定されず、2個以上の置換基が存在する場合には、それらは同一でも異なってもよい。このような置換基としては、例えば、水酸基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、又はヨウ素原子から選ばれるハロゲン原子；メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-

ブチル基などの C_{1-6} アルキル基；トリフルオロメチル基などのハロゲン化 C_{1-6} アルキル基；メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基などの C_{1-6} アルコキシ基；メチレンジオキシ基やエチレンジオキシ基などの C_{1-6} アルキレンジオキシ基；カルボキシル基； C_{1-6} アルコキシカルボニル基；無置換アミノ基；メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、若しくはエチルアミノ基などの C_{1-6} アルキル置換アミノ基；スルホ基；又はシアノ基などを用いることができる。

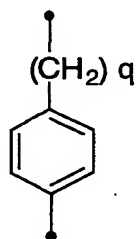
X^1 及び X^2 はそれぞれ独立に炭素数 1 ～ 15 の置換若しくは無置換のアルキル基又は置換若しくは無置換のアリール基を示すが、 X^1 及び X^2 がカルボキシル基を有する場合には、 X^1 及び X^2 が有するカルボキシル基の総数は 4 個以下である。

X^1 及び X^2 が示す無置換のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、*tert*-ペンチル基、2-メチルプロピル基、又は 1, 1-ジメチルプロピル基などを用いることができる。アルキル基は、直鎖状、分枝鎖状、環状、又はそれらの組み合わせのいずれでもよいが、直鎖状又は分枝鎖状のアルキル基が好ましい。

X^1 及び X^2 が示す置換アルキル基としては、例えば、スルホアルキル基（例えば 2-スルホエチル基、3-スルホプロピル基、3-メチル-3-スルホプロピル基、4-スルホブチル基等）、カルボキシアルキル基（例えば 1-カルボキシメチル基、2-カルボキシエチル基、3-カルボキシプロピル基、4-カルボキシブチル基等）、ヒドロキシアルキル基、アルコキシアルキル基、アミノアルキル基、ハロゲノアルキル基、シアノアルキル基、又はヘテロアリール置換アルキル基、アリール基、ヘテロアリール基などを用いることができ、これらの基におけるアルキル部分は上記に例示した無置換アルキル基と同様である。 R^1 及び R^2 が示す置換又は無置換のアリール基としては、例えば、フェニル基、スルホフェニル基、ヒドロキシフェニル基、又はアミノフェニル基などを用いることができる。

X^1 及び X^2 が有するカルボキシル基の総数が 0 又は 1 個の場合には、 X^1 及び X^2 としてそれぞれ独立に炭素数 1～5 のカルボキシアルキル基又は炭素数 1～5 のスルホアルキル基が用いられる。

Y^1 及び Y^2 が示す 2 価の連結基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、 n -ブチレン基、メチルプロピレン基などの置換又は無置換の炭素数 1～15 のアルキレン基、又は置換若しくは無置換のフェニレン基などのほか、下記の式：

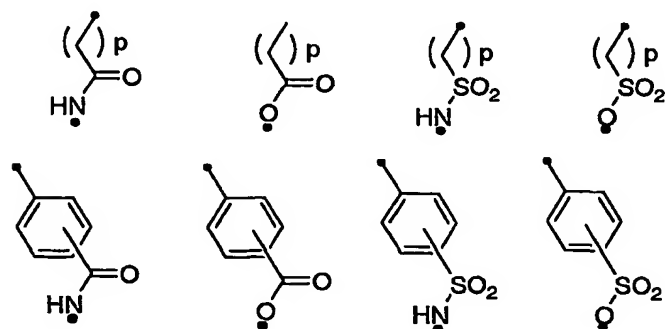


(式中、 q は 1 ないし 4 の整数を表し、 \bullet 印は連結部位を示す)

で示される連結基を用いることができる (Y^1 及び Y^2 が示す 2 価の連結基に関して、これらの基を「炭化水素基」と呼ぶ場合がある)。

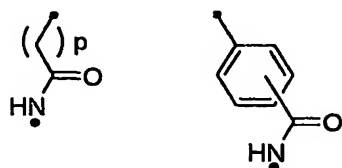
これらの炭化水素基は置換基を有していてもよく、1 個又は 2 個以上のヘテロ原子を含んでいてもよい。例えばエーテル結合、チオエーテル結合、ジスルフィド結合、アミド結合、エステル結合、スルホアミド結合、スルホエステル結合を含んでいてもよい。

Y^1 及び Y^2 が示す 2 価の連結基として、例えば、下記の式：



(式中、 p は1ないし4の整数を表し、・印は連結部位を示す)

で示される連結基を用いることができる。 Y^1 の好ましい例としては、下記式：



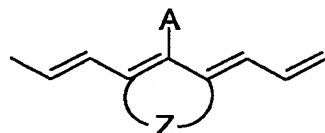
(式中、 p は1ないし4の整数を表す)

で示される連結基を挙げることができる。 Y^1 が $-(CH_2)_p-CO-NH-$ (p は1ないし4の整数を表す)であることが特に好ましい。また Y^2 の好ましい例としては、メチレン基、エチレン基を挙げることができる。

L^1 、 L^2 、 L^3 、 L^4 、 L^5 、 L^6 及び L^7 はそれぞれ独立に置換又は無置換のメチン基を示す。 m^1 、 m^2 、及び m^3 はそれぞれ独立に0又は1を示すが、 m^1 、 m^2 、及び m^3 が同時に1であることが好ましい。メチン基の置換基としては、置換若しくは無置換のアルキル基、ハロゲン原子、置換若しくは無置換のアリール基、又は低級アルコキシ基等が挙げられる。置換されたアリール基としては、具体的には4-クロロフェニル基等が挙げられる。低級アルコキシ基としては、好ましくは炭素数1～6のアルコキシ基であり、直鎖又は分岐鎖状のいずれでもよく、具体的にはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、tert-ブトキシ基、ペンチルオキシ基等が挙げられ、好ましくはメトキシ基、エトキシ基である。メチン基の置換基として、好ましくはメチル基、フェニル基を用いることができる。

また L^1 、 L^2 、 L^3 、 L^4 、 L^5 、 L^6 及び L^7 で表されるメチン基が置換基を有する場合、メチン基上の置換基同士が結合して環を形成してもよい。好ましくは、メチン基上の置換基が結合して、 L^1 、 L^2 、 L^3 、 L^4 、 L^5 、 L^6 、及び L^7 から選ばれる3つの連続したメチン基を含む環を形成してもよい。メチン基上の置換基同士が結合して L^1 、 L^2 、 L^3 、 L^4 、 L^5 、 L^6 及び L^7 から選ばれる3つの連

続したメチン基を含む環を形成する場合として、例えば、 L^3 、 L^4 及び L^5 を含む4, 4-ジメチルシクロヘキセン環が形成される場合を挙げることができる。 L^1 、 L^2 、 L^3 、 L^4 、 L^5 、 L^6 及び L^7 から選ばれるメチン基により構成される共役メチン鎖に環を含む部分構造として特に好ましいものは下記一般式(a)で表される基である。



(式中、Zは5又は6員環を形成するために必要な非金属原子群を表し、Aは水素原子原子又は1価の基を表す。)

5又は6員環を形成するために必要なZが表す非金属原子群としては、例えば、炭素原子、窒素原子、酸素原子、水素原子原子、硫黄原子、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)等が挙げられる。一般式(a)で表される部分構造中の5又は6員環の例としては、例えば、シクロペンテン環、シクロヘキセン環、及び4, 4-ジメチルシクロヘキセン環等を挙げることができ、好ましくはシクロヘキセン環又はシクロペンテン環である。

Aで表される1価の基としては、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換のアラルキル基、置換若しくは無置換の低級アルコキシ基、置換若しくは無置換のアミノ基、置換若しくは無置換のアルキルカルボニルオキシ基(アセトキシ基など)、置換若しくは無置換のアルキルチオ基、置換若しくは無置換のアリールチオ基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子等が挙げられる。

Aが示すアラルキル基としては、具体的にはベンジル基、2-フェニルエチル基、3-フェニルプロピル基等が挙げられ、アラルキル基の置換基としては、例えば、スルホ基、カルボキシ基、水酸基、置換若しくは無置換のアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子等が挙げられる。Aが示すアミノ基が置換基を有する場合の具体例としては、例えばアルキルアミノ基(メチルアミノ基、エチルア

ミノ基等)、ジアルキルアミノ基 (ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等)、フェニルアミノ基、ジフェニルアミノ基、メチルフェニルアミノ基、環状アミノ基 (モルホリノ基、イミダゾリジノ基、エトキシカルボニルピペラジノ基等) が挙げられ、それらが置換基を有する場合には、置換基としてスルホ基又はカルボキシル基等を用いることができる。Aが示すアルキルチオ基としては、具体的にはフェニルチオ基、ナフチルチオ基等が挙げられ、アルキルチオ基の置換基としてはスルホ基、カルボキシル基等が挙げられる。

Aで表される1価の基として、好ましくはフェニルアミノ基、ジフェニルアミノ基、エトキシカルボニルピペラジノ基、アリールチオ基などを挙げるができる。

Yは5ないし10員のヘテロ環、好ましくは5又は6員のヘテロ環を形成するのに必要な非金属元素を示す (該ヘテロ環は縮合環であってもよい)。Yによって形成される5ないし10員のヘテロ環としては次のものが挙げられる。チアゾール核 (例えばチアゾール、4-メチルチアゾールなど)、ベンゾチアゾール核 (例えばベンゾチアゾール、4-クロロベンゾチアゾールなど)、ナフトチアゾール (例えばナフト[2,1-d]チアゾール、ナフト[1,2-d]チアゾールなど)、チアゾリン核 (例えばチアゾリン、4-メチルチアゾリンなど)、オキサゾール核 (例えばオキサゾール、4-ニトロオキサゾールなど)、ベンゾオキサゾール核 (例えばベンゾオキサゾール、4-クロロベンゾオキサゾールなど)、ナフトオキサゾール (例えばナフト[2,1-d]オキサゾール、ナフト[1,2-d]オキサゾールなど)、セレナゾール核 (例えばセレナゾール、4-フェニルセレナゾールなど)、ベンゾセレナゾール核 (例えばベンゾセレナゾール、4-クロロベンゾセレナゾールなど)、ナフトセレナゾール (例えばナフト[2,1-d]セレナゾール、ナフト[1,2-d]セレナゾールなど)、3,3-ジアルキルインドレニン核 (例えば3,3-ジメチルインドレニン、3,3-ジエチルインドレニン、3,3-ジメチル-5-ニトロインドレニンなど)、イミダゾール核 (例えば1-アルキルイミダゾール、1-アルキル-4-フェニルイミダゾールなど)、ピリジン核 (例えば2-ピリジン、5-メチル-2-ピリジ

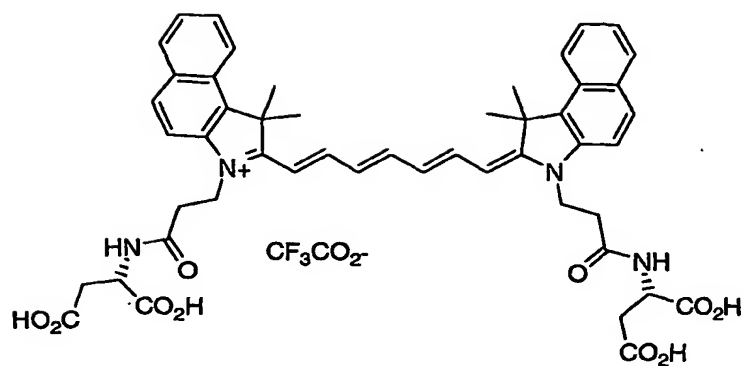
ンなど)、キノリン核 (例えば 2-キノリン、3-メチル-2-キノリンなど)、イミダゾ[4,5-b]キノキサリン核 (例えば 1, 3-ジエチルイミダゾ[4,5-b]キノキサリンなど) などを挙げることができる。Yによって形成される5ないし10員のヘテロ環の好ましい例としては3, 3-ジアルキルインドレニン核を挙げることができる。

Mは水素原子、金属、又はアンモニウム4級塩を示す。金属としてはナトリウム塩、カリウム塩などのアルカリ金属塩や、マグネシウム、カルシウム等のアルカリ土類金属などを挙げることができ、アンモニウム塩としては、アンモニウム塩、トリエチルアンモニウム塩、トリブチルアンモニウム、リジン、アルギニン等のアミノ酸塩を挙げることができるが、これらに限定されることはない。

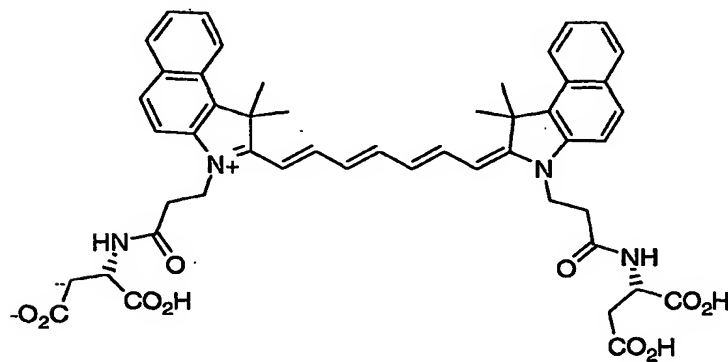
本発明の化合物は、置換基の種類により、1個又は2個以上の不斉炭素を有する場合がある。また、硫黄原子が不斉中心として作用する場合もある。1個又は2個以上の不斉炭素に基づく光学的に純粋な任意の光学異性体、上記の光学異性体の任意の混合物、ラセミ体、2個以上の不斉炭素に基づくジアステレオ異性体、上記のジアステレオ異性体の任意の混合物などは、いずれも本発明の範囲に包含される。さらに、本発明の化合物は水和物又は溶媒和物として存在する場合もあるが、これらの物質も本発明の範囲に包含される。

本発明の化合物の具体例を以下に示すが、本発明は下記に化合物に限定されることはない。

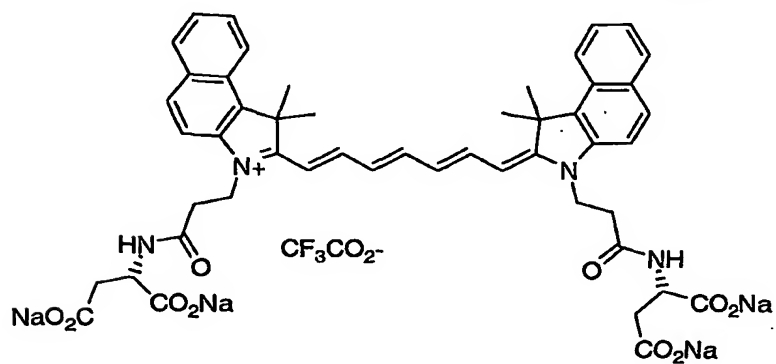
化合物 1



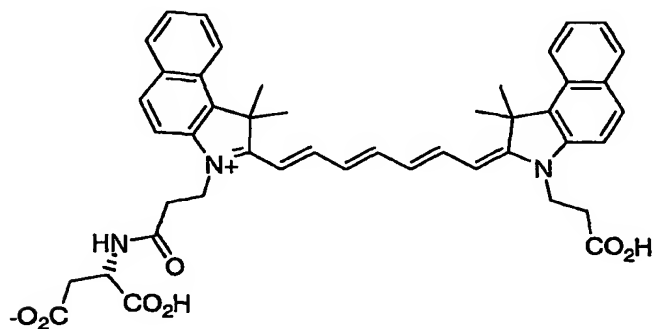
化合物 2



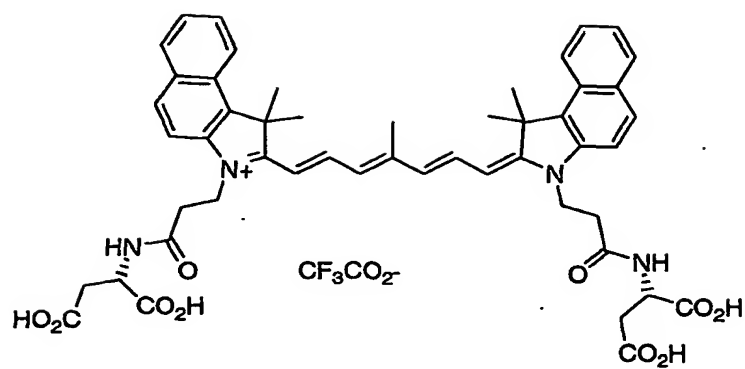
化合物 3



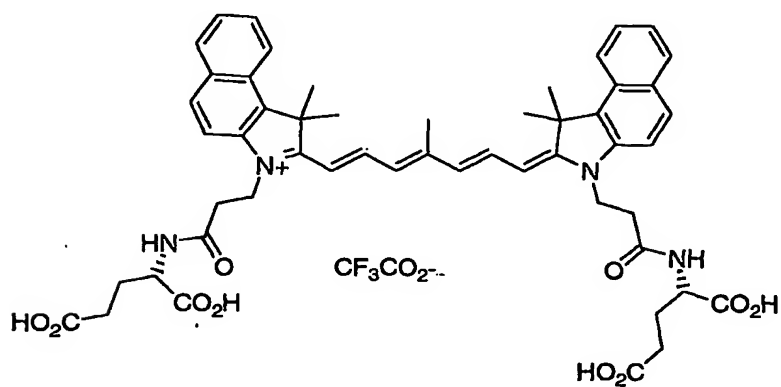
化合物 4



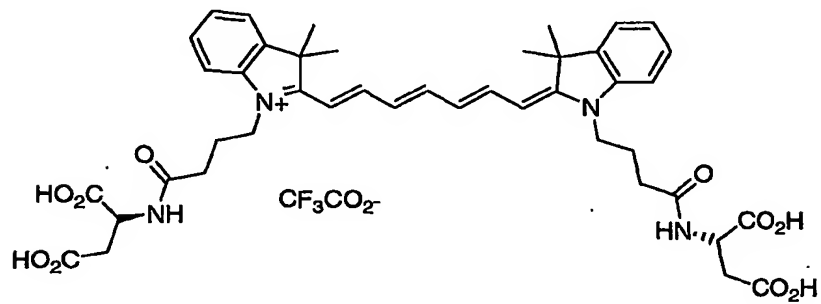
化合物 5



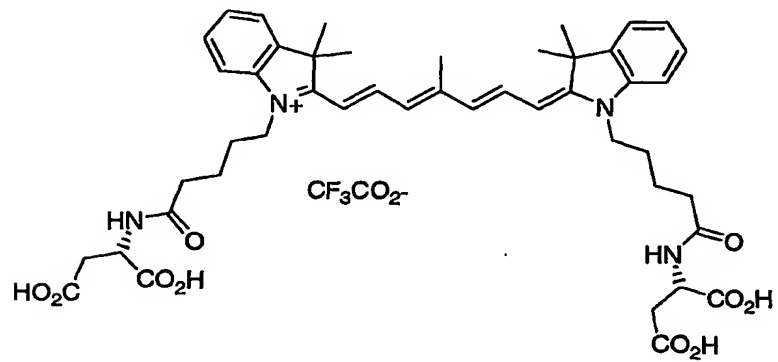
化合物 6



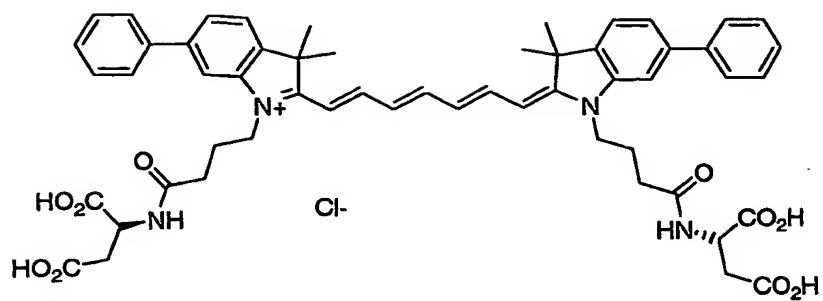
化合物 7



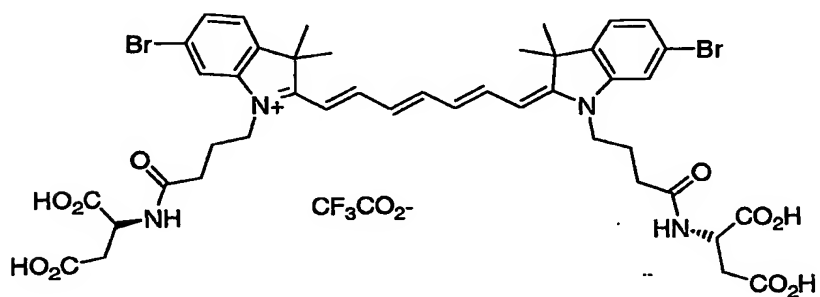
化合物 8



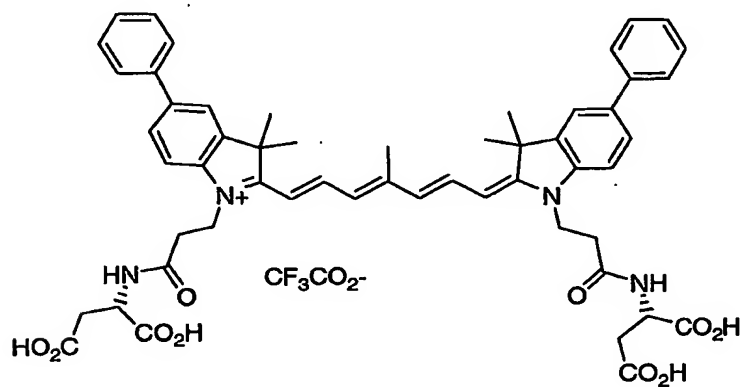
化合物 9



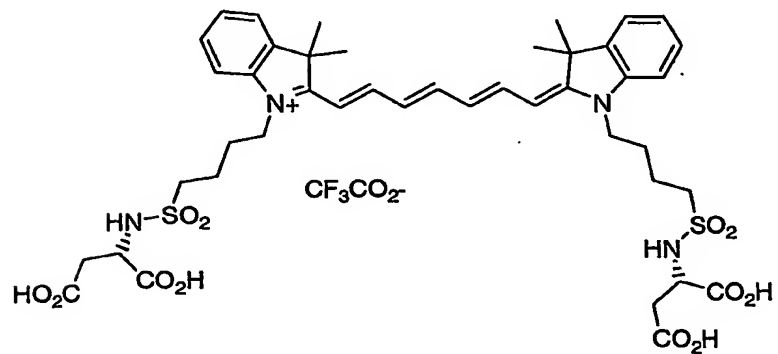
化合物 10



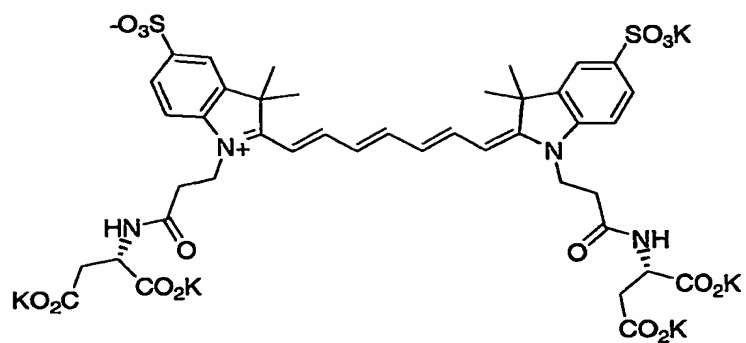
化合物 11



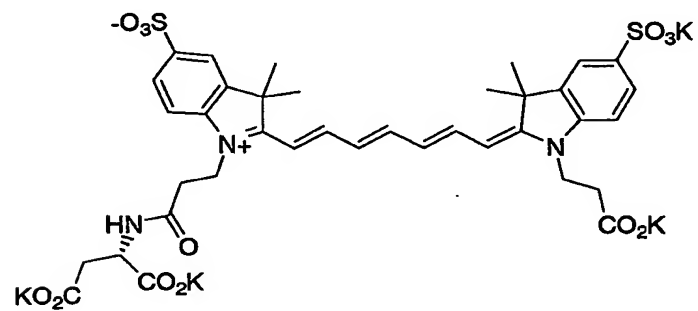
化合物 12



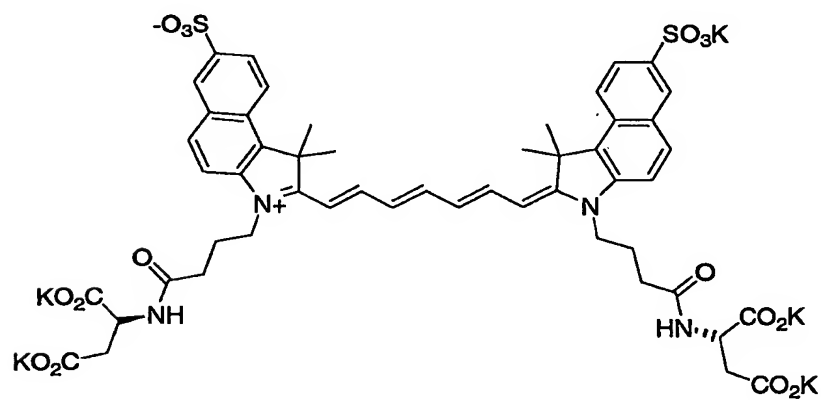
化合物 1 3



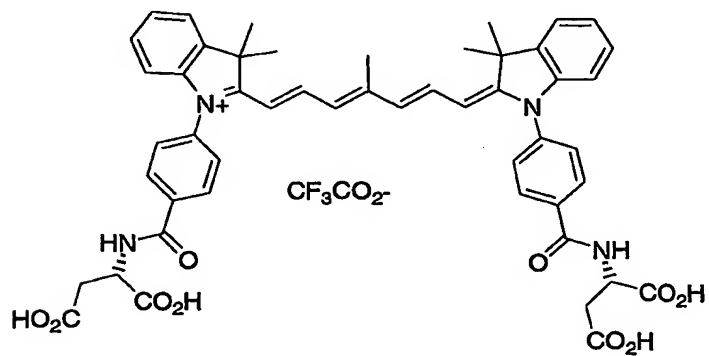
化合物 1 4



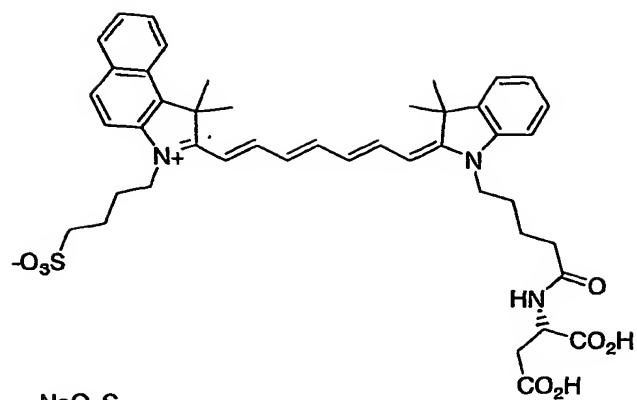
化合物 1 5



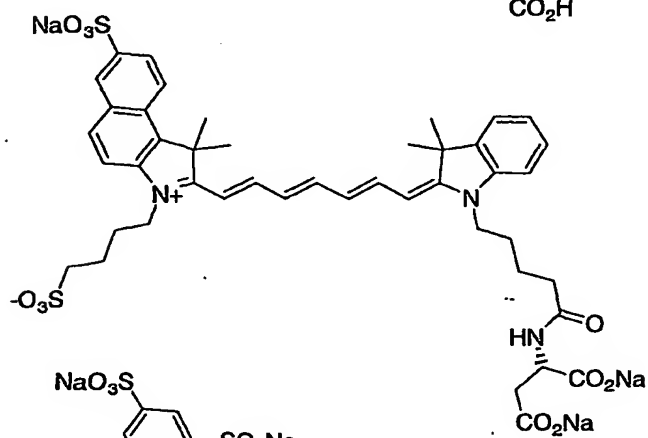
化合物 1 6



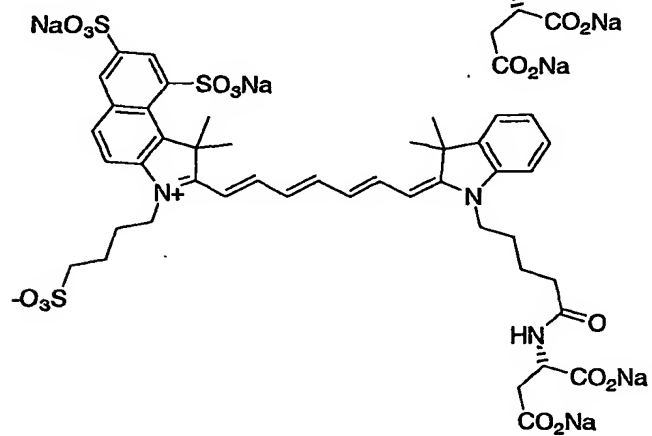
化合物 1 7



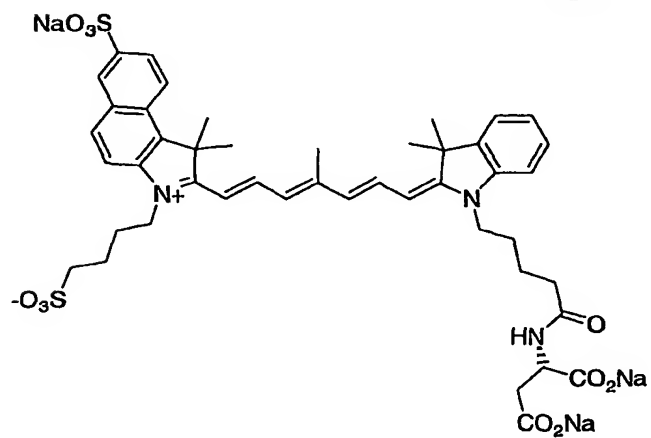
化合物 1 8



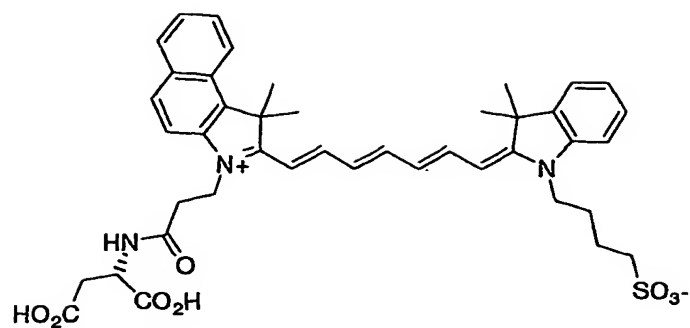
化合物 1 9



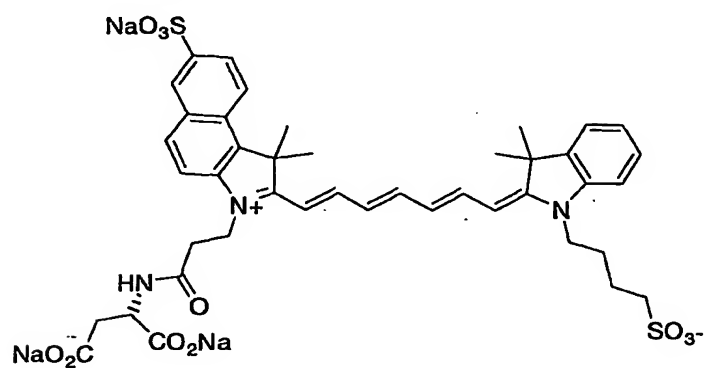
化合物 2 0



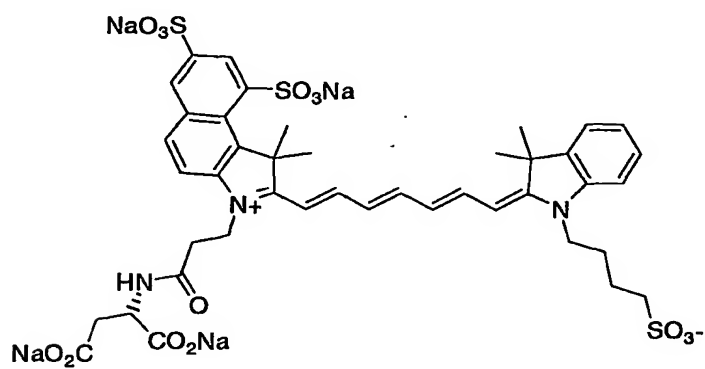
化合物 2 1



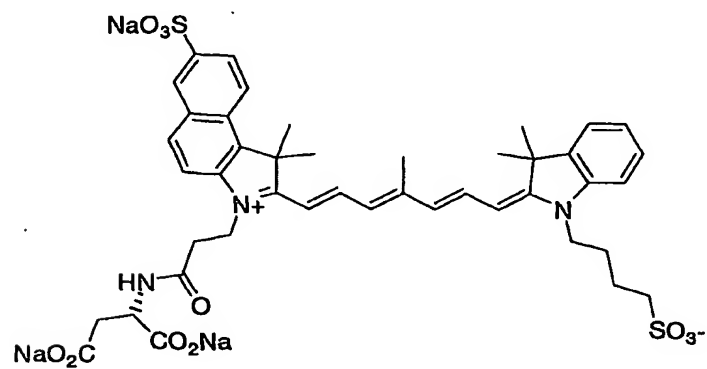
化合物 2 2



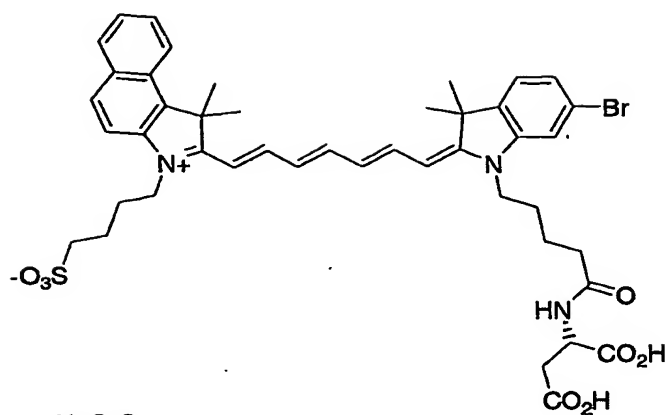
化合物 2 3



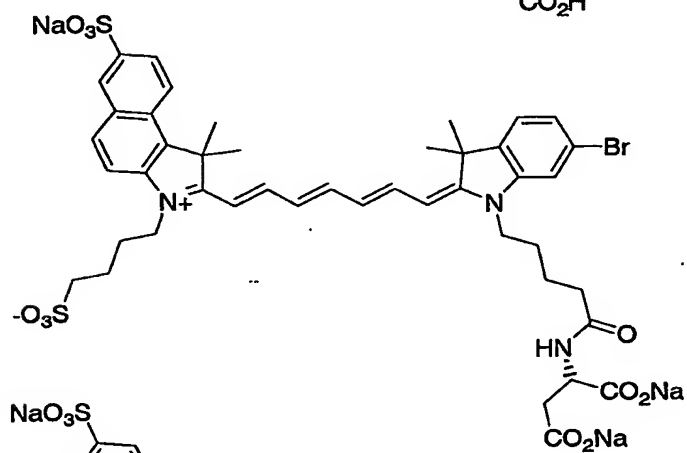
化合物 2 4



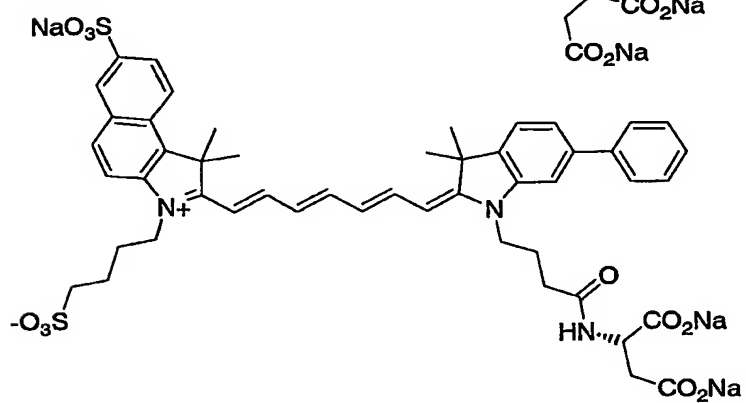
化合物 2 5



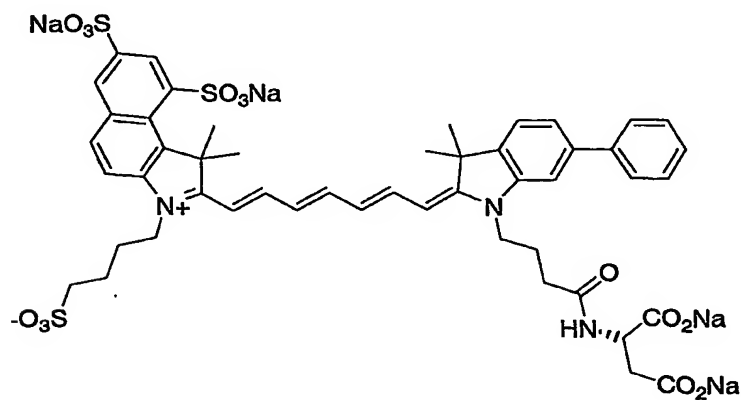
化合物 2 6



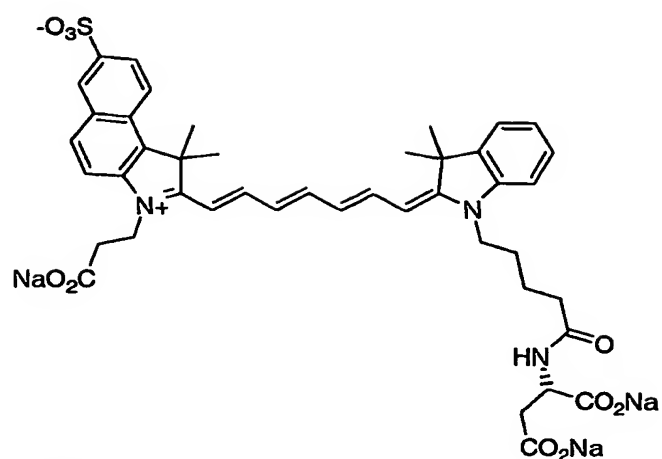
化合物 2 7



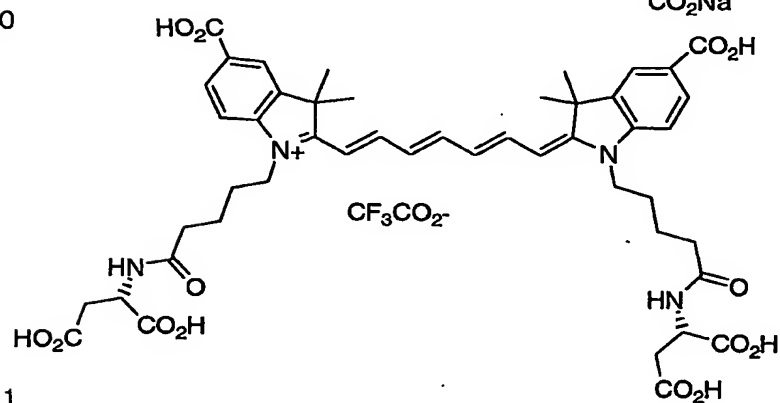
化合物 2 8



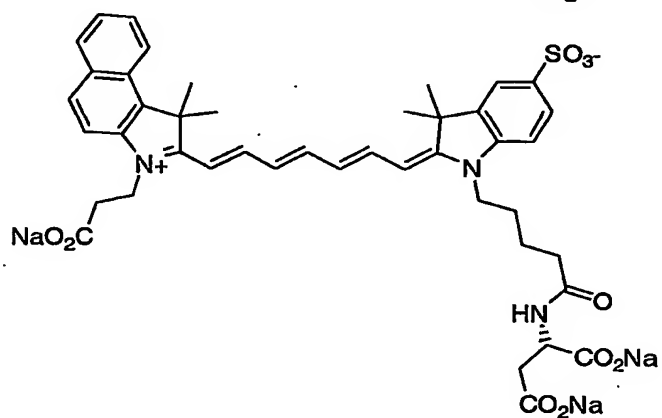
化合物 29



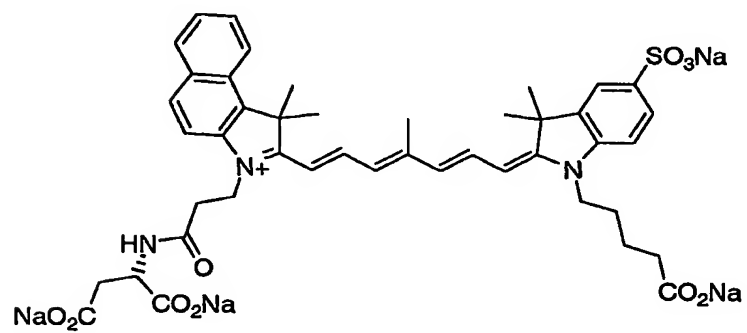
化合物 30



化合物 31

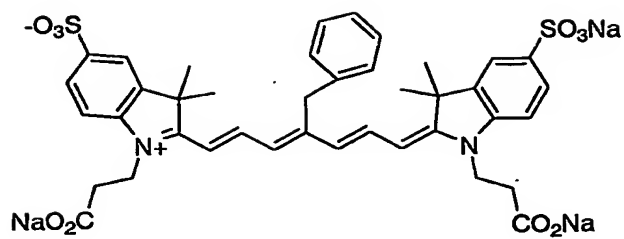


化合物 32

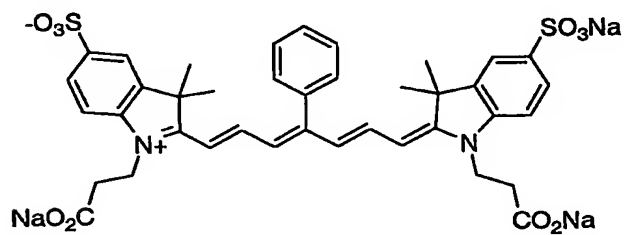


[Na+].[O-]S(=O)(=O)c1ccc2c(c1)C(C)(C)N2C(=O)OCC[Na+].[Na+].[O-]C(=O)OCCN2C(=O)OCC[Na+]C2(C)C1=CC=C(C=C1)C(C)(C)N2C(=O)OCC[Na+]CC1(C)C(=C(C)C)C(=C(C)C)C(=C(C)C)C(=C(C)C)C1(C)N(CCCC(=O)[O-])[Na+].CC1(C)C(=C(C)C)C(=C(C)C)C(=C(C)C)C(=C(C)C)C1(C)N(CCCC(=O)[O-])[Na+].S(=O)(=O)c1ccc2c(c1)c3c(ccc3[N+]2)C(C)(C)C(C)C(=O)[O-].[Na+].S(=O)(=O)c1ccc2c(c1)c3c(ccc3[N+]2)C(C)(C)C(C)C(=O)[O-].[Na+]CC1(C)C2=CC=C(C(=C2)C(=C1)[N+]([O-])C)C(=O)[O-].[Na+].CC1(C)C2=CC=C(C(=C2)C(=C1)N)C(=O)[O-].[Na+].CC1(C)C2=CC=C(C(=C2)C(=C1)N)C(=O)[O-].[Na+].CC1(C)C2=CC=C(C(=C2)C(=C1)N)C(=O)[O-].[Na+][O-]S(=O)(=O)c1ccc2c(c1)[C@@H](C)(C)N2C(=O)O[K+]C/C=C/C3=C(Cl)C=CC=C3/C=C/C4=C5C(=C(C=C4)N(C5)C(=O)O[K+])C6=CC=C(C=C6)S(=O)(=O)[K+]Cc1cc(C(=O)[O-])n(c1C2=C(C)C=C(C2/C=C/C3=C(C)C=C(C3)/S(=O)(=O)c4ccc(cc4)C(=O)[O-])C5=C(C)C=C(C5/C=C/C6=C(C)C=C(C6)N7C(=O)CC8=CC=C(C=C8)S(=O)(=O)[K+])C9=CC=C(C=C9)C(=O)[O-])[K+]

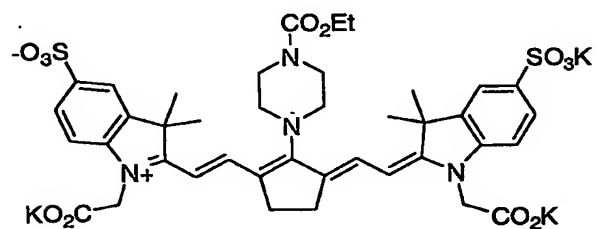
化合物 3 8



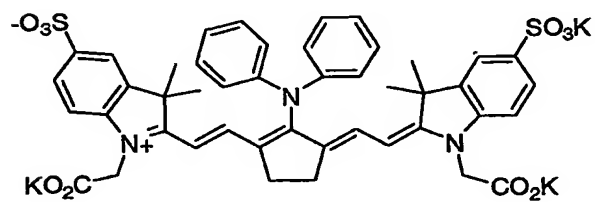
化合物 3 9



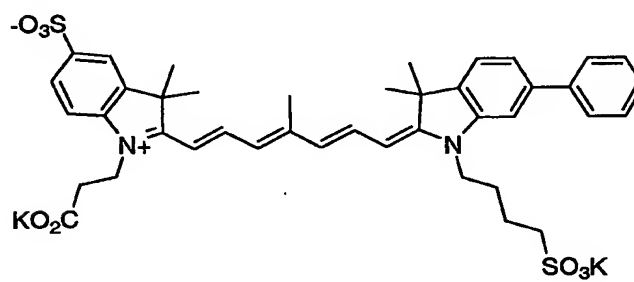
化合物 4 0



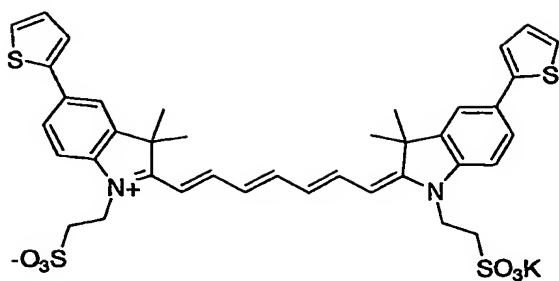
化合物 4 1



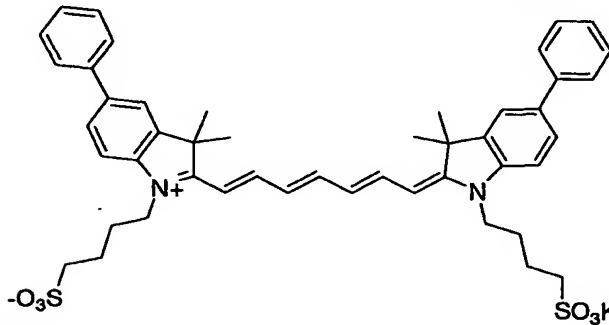
化合物 4 2



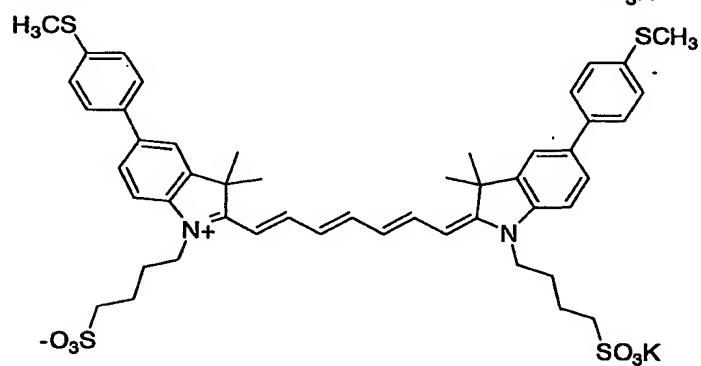
化合物 4 3



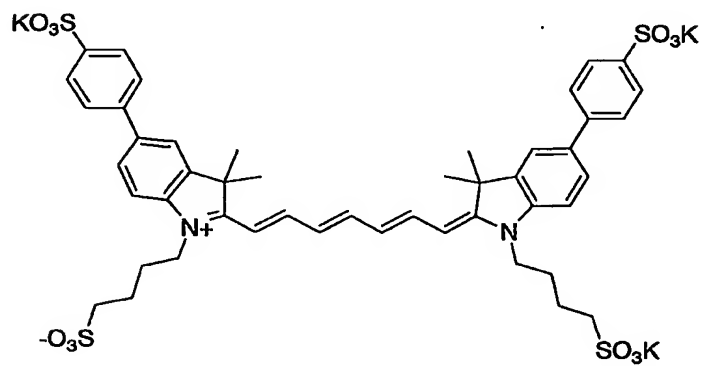
化合物 4 4



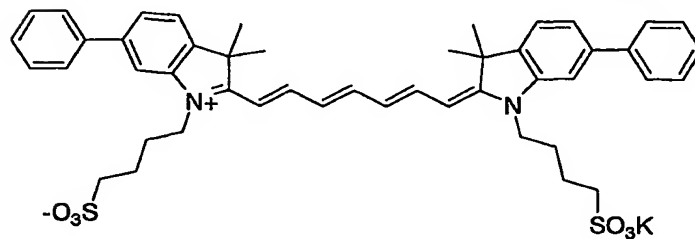
化合物 4 5



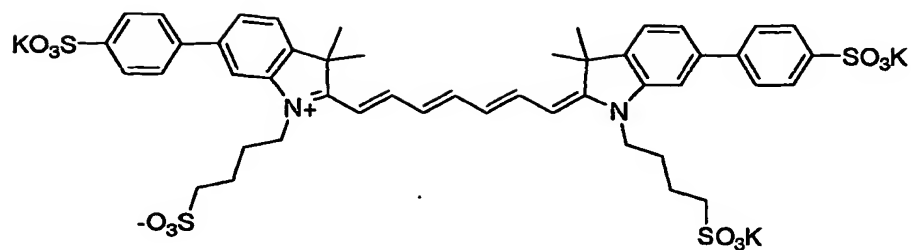
化合物 4 6



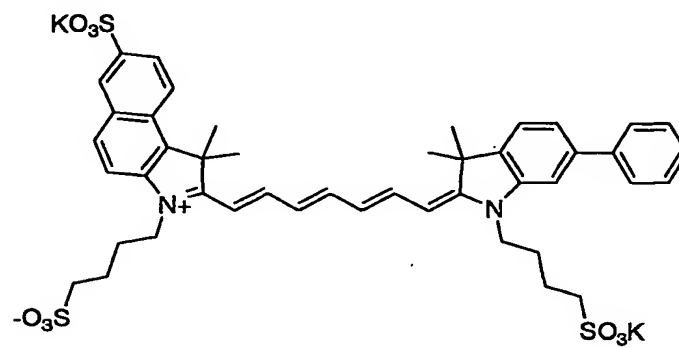
化合物 4 7



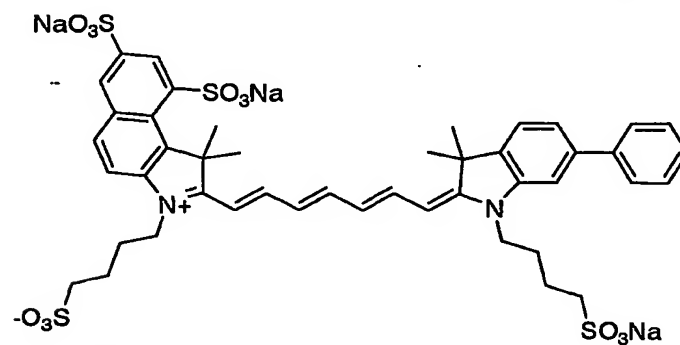
化合物 4 8



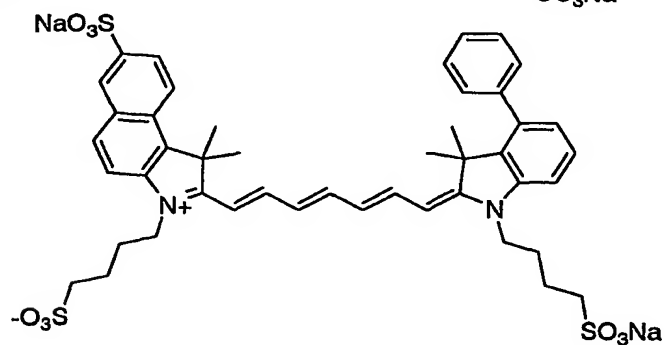
化合物 4 9



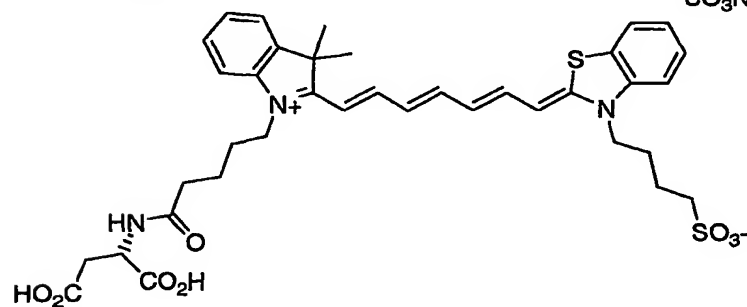
化合物 5 0



化合物 5 1



化合物 5 2



上記一般式 (I) 及び一般式 (II) で示されるシアニン色素は、F.M. Hamer in The Cyanine Dyes and Related Compounds, John Wiley and Sons, New York, 1964, Cytometry, 11, pp.416-430, 1990; Cytometry, 12, pp.723-730, 1990; Bioconjugate Chem., 4, pp.105-111, 1993; Anal. Biochem. 217, pp.187-204, 1994; Tetrahedron 45, pp.4845-4866, 1989; 欧州特許出願 0 5 9 1 8 2 0 A 1 号公報、欧州特許出願 0 5 8 0 1 4 5 A 1 号公報等に記載されている公知のシアニン色素化合物の製造方法に準じて合成することができ、さらに市販のシアニン色素から適宜公知の手法により半合成することもできる。より具体的には、ジアニル化合物とヘテロ環 4 級塩との反応により合成することができる。

上記一般式 (I) 及び一般式 (II) で表されるシアニン色素の製造方法は特に限定されず、各種の合成ルートに従って合成することができる。本明細書の実施例には本発明の化合物の代表例についての具体的製造方法が開示されているので、当業者は、実施例に記載された方法を参照することにより、また、必要に応じてそれらの方法に適宜の改変や修飾を加え、さらに、出発原料や試薬を適宜選択することによって、上記一般式に包含されるシアニン色素化合物を製造することが可能である。合成にあたっては、各種の縮合反応、付加反応、酸化反応、又は還元反応などを 1 工程ないし複数工程組み合わせることができる。これらについては成書に詳しい。例えば、「実験化学講座」(丸善株式会社発行、初版から第 4 版までの各版に含まれるそれぞれの分冊を利用できる) に単位操作として記載されている各種の方法や原料化合物を好適に利用できる。

例えば、これらの製造法において、定義した基が反応工程の条件下で変化するか、又は反応工程を実施するのに不適切な場合には、有機合成化学で常用される方法、例えば官能基の保護や脱保護等の手段、あるいは、酸化、還元、加水分解等の処理に付すことにより、所望の工程を効率よく行うことができる場合がある。上記工程における製造中間体および目的化合物は、有機合成化学で常用される精製法、例えば濾過、抽出、洗浄、乾燥、濃縮、再結晶、各種クロマトグラフィー等の処理に付することにより単離精製することができる。また、製造中間体は特

に単離することなく次の反応に供することも可能である。

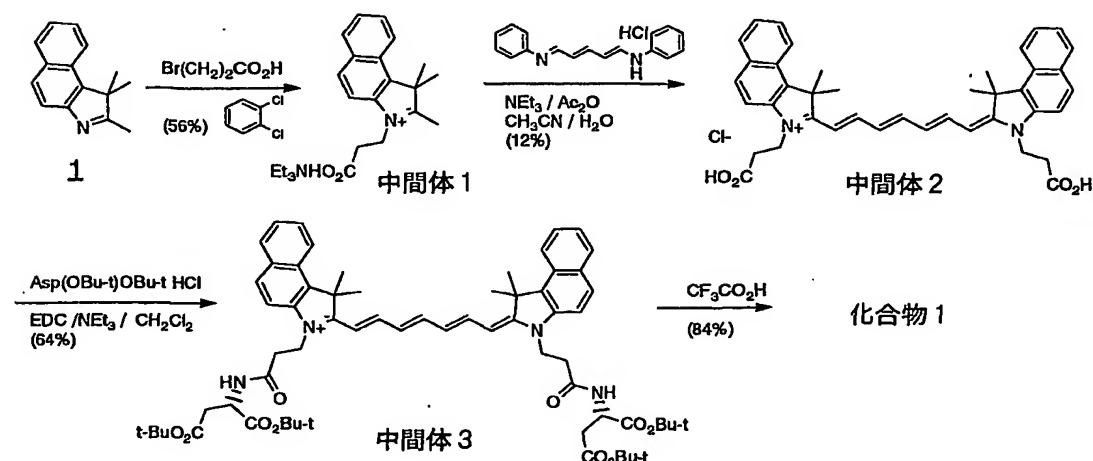
本発明の上記一般式 (I) 及び一般式 (II) で示される化合物又はその塩をハロゲン化銀写真感光材料に配合する方法は特に限定されず、ハロゲン化銀写真感光材料の技術分野における通常的手段により適宜配合することができ、本発明の化合物又はその塩を含むハロゲン化銀写真感光材料の性能も通常の方法により確認できる。以下の実施例の試験例にはその具体的手段が開示されているので、この試験例を参照することにより、当業者は本発明の化合物又はその塩をハロゲン化銀感光材料の製造に適宜利用することができ、所望の性能のハロゲン化銀写真感光材料を製造することができる。

実施例

以下、本発明を実施例によってさらに具体的に説明するが、本発明の範囲はこれらの実施例に限定されることはない。実施例中の化合物番号は上記に例示した好ましい化合物の番号に対応させてある。

例 1 : 化合物 1-3 の合成

化合物 1 の合成ルートを以下に示した。



中間体 1 の合成

出発物質 1 20.9 g (0.1 mol)、2-ブロモプロピオン酸 23.0 g (0.15 mol) 及び o-ジクロロベンゼン 20 mL を 140°C で 2 時間加熱攪拌した。反応後、アセトン 200 mL を加え室温まで冷却した後、生成した結晶を濾取し中間体 1 を得た。
収量 : 20.3 g (収率 : 56%)

中間体 2 の合成

上記で得られた中間体 1 10.0 g (28 mmol) と 1, 7-ジアザー 1, 7-ジフェニルー 1, 3, 5-ヘプタトリエン 1 塩酸塩 3.9 g (14 mmol) をアセトニトリル 70 mL 及び水 11 mL に溶解し、トリエチルアミン 8.4 g (91 mmol) と無水酢酸 8.5 g (91 mmol) を加え、室温で一晩攪拌した。反応混合物を 0.1N 塩酸水溶液 900 mL に滴下し、生成した結晶を濾取した。これをカラムクロマトグラフィー (展開溶媒 ; 塩化メチレン : メタノール = 95 : 5 ~ 90 : 10) により精製し、中間体 2 を得た。

収量 : 2.1 g (収率 : 12%)

中間体 3 の合成

上記で得られた中間体 2 1.0 g (1.5 mmol) L-アスパラギン酸 - ジ - t - ブチルエステル 1 塩酸塩 1.3 g (4.5 mmol)、ジメチルアミノピリジン 40 mg (0.3 mmol) を塩化メチレン 50 mL に溶解し氷冷した。これに 1-エチルー 3- (3-ジメチルアミノプロピル) - カルボジイミド塩酸塩 (EDC) 700 mg (4 mmol)、トリエチルアミン 340 mg (3 mmol) を加え、4°C で一晩攪拌した。反応混合物に塩化メチレン 200 mL 及び 0.1N 塩酸水溶液 200 mL を加えた後、塩化メチレン層を抽出し、飽和食塩水 200 mL で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を減圧留去し、カラムクロマトグラフィー (展開溶媒 ; 酢酸エチル : メタノール = 95 : 5 ~ 80 : 20) により精製し、中間体 3 を得た。

収量 : 1.1 g (収率 : 64%)

化合物 1、2 及び 3 の合成

得られた中間体 3 500 mg (0.5 mmol) をトリフルオロ酢酸 5 mL に溶解し、4°C で一晩反応させた後、トリフルオロ酢酸を減圧留去した。残さに水 50 mL を加え、生成した結晶を濾取し、水及び酢酸エチルで洗浄し、化合物 1 390mg (収率 90%) を得た。

化合物 1 をセファデックス (LH-20、ファルマシア製) によるカラムクロマトグラフィー (展開溶媒; メタノール) により精製し化合物 2 を得た。

また化合物 1 をイオン交換樹脂 CR11 (三菱化学製) に通す事により (展開溶媒: メタノール)、化合物 3 を得た。

化合物 1

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD) δ 1.98 (s, 12H), 2.70 (d, $J=7.2\text{Hz}$, 4H), 2.80 (t, $J=7.2\text{Hz}$, 4H), 3.30 (MeOH), 4.50 (t, $J=7.2\text{Hz}$, 4H), 4.60 (t, $J=7.2\text{Hz}$, 2H), 4.80 (H_2O), 6.40 (d, $J=13.2\text{Hz}$, 2H), 6.63 (dd, $J=13.2$, 13.2Hz, 2H), 7.40-7.50 (m, 2H), 7.58-7.66 (m, 5H), 7.95-8.07 (m, 6H), 8.20 (d, $J=7.2\text{Hz}$, 2H)

化合物 2

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD) δ 1.99 (s, 12H), 2.72 (d, $J=7.2\text{Hz}$, 4H), 2.80 (t, $J=7.2\text{Hz}$, 4H), 3.30 (MeOH), 4.50 (t, $J=7.2\text{Hz}$, 4H), 4.60 (t, $J=7.2\text{Hz}$, 2H), 4.80 (H_2O), 6.38 (d, $J=13.2\text{Hz}$, 2H), 6.61 (dd, $J=13.2$, 13.2Hz, 2H), 7.40-7.50 (m, 2H), 7.58-7.67 (m, 5H), 7.96-8.07 (m, 6H), 8.21 (d, $J=7.2\text{Hz}$, 2H)

化合物 3

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD) δ 1.98 (s, 12H), 2.56-2.65 (m, 4H), 2.75-2.85 (m, 4H), 3.30 (MeOH), 4.45-4.50 (m, 4H), 4.80 (H_2O), 6.20 (d, $J=13.2\text{Hz}$, 2H), 6.65 (dd, $J=13.2$, 13.2Hz, 2H), 7.40-7.50 (m, 2H), 7.58-7.70 (m, 5H), 7.95-8.07 (m, 6H), 8.20 (d, $J=7.2\text{Hz}$, 2H)

例 2 : 化合物 5 の合成

中間体 1 と 1, 7-ジアザ-5-メチル-1, 7-ジフェニル-1, 3, 5-

ヘプタトリエン 1 塩酸塩から化合物 1 と同様の方法で化合物 5 を合成した。

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD) δ 2.00 (s, 12H), 2.44 (s, 3H), 2.73 (d, $J=7.2\text{Hz}$, 4H), 2.82 (t, $J=7.2\text{Hz}$, 4H), 3.31 (MeOH), 4.50 (t, $J=7.2\text{Hz}$, 4H), 4.69 (t, $J=7.2\text{Hz}$, 2H), 4.88 (H_2O), 6.41 (d, $J=13.2\text{Hz}$, 2H), 6.65 (d, $J=13.2\text{Hz}$, 2H), 7.43-7.50 (m, 2H), 7.58-7.67 (m, 4H), 7.95-8.05 (m, 4H), 8.10-8.27 (m, 4H)

例 3 : 化合物 6 の合成

中間体 1 と 1, 7-ジアザ-5-メチル-1, 7-ジフェニル-1, 3, 5-ヘプタトリエン 1 塩酸塩から、途中 L-アスパラギン酸-ジ- γ -トープチルエステル 1 塩酸塩の代わりに L-グルタミン酸-ジ- γ -トープチルエステル 1 塩酸塩を用い化合物 1 と同様の方法で化合物 6 を合成した。

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD) δ 1.80-2.15 (m, 4H), 2.01 (s, 12H), 2.28 (t, $J=7.2\text{Hz}$, 4H), 2.44 (s, 3H), 2.82 (t, $J=7.2\text{Hz}$, 4H), 3.31 (MeOH), 4.40-4.50 (m, 2H), 4.51 (t, $J=7.2\text{Hz}$, 4H), 4.88 (H_2O), 6.42 (d, $J=13.2\text{Hz}$, 2H), 6.65 (d, $J=13.2\text{Hz}$, 2H), 7.42-7.50 (m, 2H), 7.57-7.67 (m, 4H), 7.95-8.05 (m, 4H), 8.10-8.27 (m, 4H)

例 4 : 化合物 7 の合成

2, 3, 3-トリメチルインドレニンから化合物 1 と同様の方法で化合物 7 を合成した。

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD) δ 1.70 (s, 12H), 2.05-2.13 (m, 4H), 2.55 (t, $J=7.2\text{Hz}$, 4H), 2.78-2.92 (m, 4H), 3.30 (MeOH), 4.10 (t, $J=7.2\text{Hz}$, 4H), 4.89 (H_2O), 6.45 (d, $J=13.2\text{Hz}$, 2H), 6.50 ($J=13.2\text{Hz}$, 2H), 7.29-7.50 (m, 8H), 7.92 (dd, $J=13.2, 13.2\text{Hz}$, 2H)

例 5 : 化合物 8 の合成

2, 3, 3-トリメチルインドレニンから、1, 7-ジアザ-1, 7-ジフェニル-1, 3, 5-ヘプタトリエン 1 塩酸塩の代わりに 1, 7-ジアザ-5-メ

チルー 1, 7-ジフェニルー 1, 3, 5-ヘプタトリエン 1 塩酸塩を用い化合物 1 と同様の方法で化合物 8 を合成した。

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD) δ 1.70 (s, 12H), 1.72-1.90 (m, 8H), 2.35-2.39 (m, 7H), 2.73-2.84 (m, 4H), 3.30 (MeOH), 4.08 (t, $J=7.2\text{Hz}$, 4H), 4.66 (t, $J=7.2\text{Hz}$, 2H), 4.89 (H_2O), 6.33 (d, $J=13.2\text{Hz}$, 2H), 6.63 (d, $J=13.2\text{Hz}$, 2H), 7.18-7.50 (m, 8H), 8.05 (dd, $J=13.2, 13.2\text{ Hz}$, 2H)

例 6 : 化合物 9 の合成

3, 3-ジメチルー 6-フェニルインドレニン (米国特許 6 0 0 4 5 3 6 号明細書に記載の方法で合成) から化合物 1 と同様の方法で化合物 9 を合成した。

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD) δ 1.75 (s, 12H), 2.05-2.15 (m, 4H), 2.45-2.55 (m, 4H), 2.75-2.84 (m, 4H), 3.30 (MeOH), 4.20 (t, $J=7.2\text{Hz}$, 4H), 4.80 (H_2O), 6.38 ($J=13.2\text{Hz}$, 2H), 6.62 ($J=13.2\text{Hz}$, 2H), 7.43-7.70 (m, 17H), 7.95 (dd, $J=13.2, 13.2\text{ Hz}$, 2H)

例 7 : 化合物 10 の合成

6-ブロモ-3, 3-ジメチルーインドレニンから化合物 1 と同様の方法で化合物 9 を合成した。

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD) δ 1.68 (s, 12H), 2.00-2.15 (m, 4H), 2.40-2.55 (m, 4H), 2.77-2.92 (m, 4H), 3.30 (MeOH), 4.08 (t, $J=7.2\text{Hz}$, 4H), 4.82 (m, 2H), 6.38 ($J=13.2\text{Hz}$, 2H), 6.65 ($J=13.2\text{Hz}$, 2H), 7.30-7.40 (m, 4H), 7.50-7.72 (m, 3H), 7.90-8.02 (m, 2H)

例 8 : 化合物 11 の合成

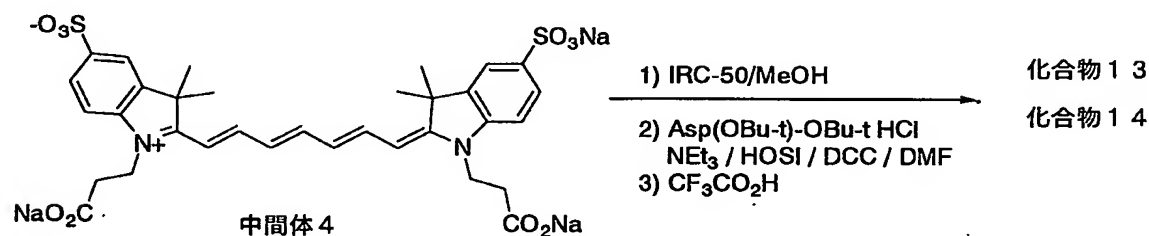
5-フェニルー 3, 3-ジメチルーインドレニンから化合物 1 と同様の方法で化合物 9 を合成した。

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD) δ 1.78 (s, 12H), 2.39 (s, 3H), 2.70-2.84 (m, 8H), 3.30 (MeOH),

4.30-4.46 (m, 4H), 4.60-4.68 (m, 2H), 6.39 (J=13.2Hz, 2H), 6.66 (J=13.2Hz, 2H), 7.30-7.48 (m, 9H), 7.56-7.72 (m, 3H), 8.05 (J=13.2Hz, 13.2Hz)

例 9 : 化合物 13、14 の合成

化合物 13、14 の合成ルートを以下に示した。



5-スルホ-2,3,3-トリメチルインドレニン (特開平 2-233658 号公報記載の方法に従い合成) と 1,7-ジアザ-1,7-ジフェニル-1,3,5-ヘプタトリエン 1 塩酸塩とをメタノール中トリエチルアミンと無水酢酸存在下で反応させ得られる中間体 375 mg (0.5 mmol) をメタノール 5 mL に溶解し、カラムに充填したカルボン酸型陽イオン交換樹脂 IRC-50 (オルガノ社製) に通した後 (展開溶媒; メタノール)、溶媒を留去しカルボン酸をプロトンフォームとした。これをジメチルホルムアミド 3 mL に溶解し、L-アスパラギン酸-ジ-tert-ブチルエステル塩酸塩 338 mg (1.2 mmol)、ジメチルアミノピリジン 24 mg (0.2 mmol)、トリエチルアミン 121 mg (1.2 mmol) を加え氷冷した。これにヒドロキシスクシンイミド (HOSI) 230 mg (2 mmol)、N,N-ジシクロヘキシルカルボジイミド (DCC) 288 mg (1.4 mmol) を加え、室温で一晩攪拌した。反応混合物を酢酸エチル/ヘキサン (1:1) 混合溶媒 200 mL に加え生じた結晶を濾取した。この結晶をカラムクロマトグラフィー (展開溶媒; 塩化メチレン: メタノール=10:1~2:1) により精製し、ジアミド体 (135 mg) とモノアミド体 (94 mg) とを得た。

得られたジアミド体及びモノアミド体 (ジアミド体 (120 mg)、モノアミド体 (60 mg)) をそれぞれトリフルオロ酢酸 2 mL に溶解し、室温で 1 時間攪拌した後、水

/メタノール (1/1(v/v)) に溶解し、セファデックス (LH-20、ファルマシア製) によるカラムクロマトグラフィー (展開溶媒; メタノール) により精製した。得られた結晶を少量のメタノールに溶解し、飽和酢酸カリウムメタノール溶液を加え、生じた結晶を濾取する事により、各々化合物 1 3 (35 mg、収率 7%) 及び化合物 1 4 (15 mg、収率 5%) を得た。

化合物 1 3

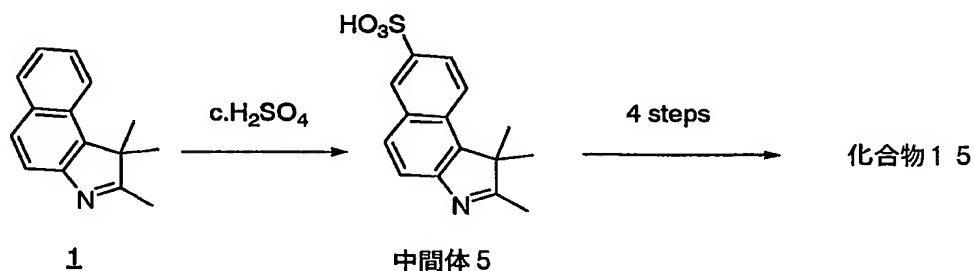
$^1\text{H-NMR}$ (D_2O) δ 1.73 (s, 12H), 2.50-2.65 (m, 4H), 2.68-2.73 (m, 4H), 4.28-4.38 (m, 4H), 4.39-4.50 (m, 2H), 4.90 (D_2O), 6.47 (d, $J=13.2\text{Hz}$, 2H), 6.74 (t, $J=13.2\text{Hz}$, 2H), 7.40-7.50 (m, 2H), 7.60 (t, $J=13.2\text{Hz}$, 1H), 7.80-8.05 (m, 6H)

化合物 1 4

$^1\text{H-NMR}$ (D_2O) δ 1.65 (s, 6H), 1.70 (s, 6H), 2.40 (d, $J=7.2\text{Hz}$, 2H), 2.58 (t, $J=7.2\text{Hz}$, 2H), 2.70 (t, $J=7.2\text{Hz}$, 2H), 4.18-4.30 (m, 4H), 4.90 (D_2O), 6.18 (d, $J=13.2\text{Hz}$, 1H), 6.34 (d, $J=13.2\text{Hz}$, 1H), 6.48-6.62 (m, 2H), 7.20 (d, $J=7.2\text{Hz}$, 1H), 7.30 (d, $J=7.2\text{Hz}$, 1H), 7.48 (t, $J=13.2\text{Hz}$, 1H), 7.68-7.95 (m, 6H)

例 1 0 : 化合物 1 5 の合成

化合物 1 5 の合成ルートの概略を以下に示した。



出発物質 1 41.8 g (0.2 mol)を濃硫酸 156 mL (2.9 mol)に溶解し、140°Cで1時間反応させた後、80°Cまで冷却した。これを 300 mL の氷に加えた後、水酸化ナトリウム 96.6g (2.4 mol)を水 100 mL に溶解した溶液を注意深く添加した。生成した結晶を濾取し、水 120 mL で洗浄した。得られた粗結晶に水 300 mL 及びメタ

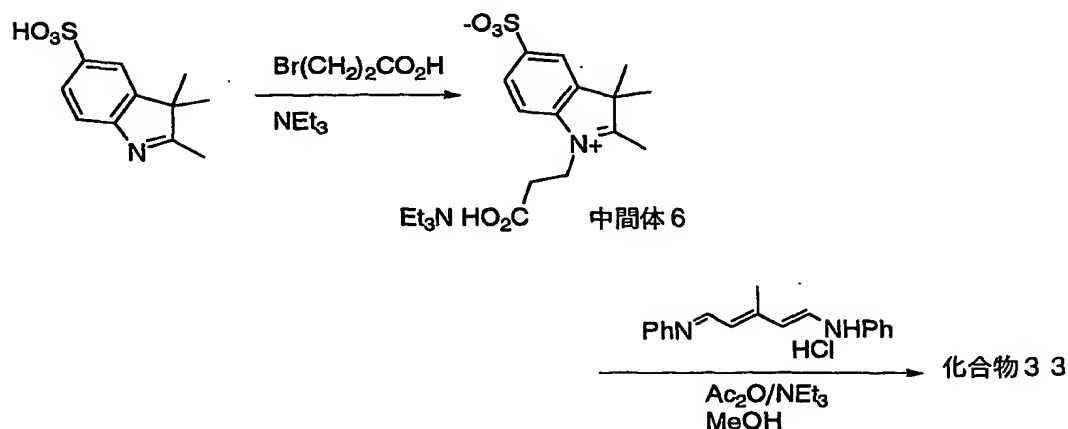
ノール 100 mL を加え、攪拌下、30 分過熱還流した後、室温まで冷却した。これを濾取し、水 100 mL、メタノール 120 mL で洗浄し、中間体 5 37.9 g (収率 66 %) を得た。

この中間体 5 から化合物 13 と同様の方法にて、化合物 15 を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD) δ 2.00 (s, 12H), 2.72 (d, $J=7.2\text{Hz}$, 4H), 2.82 (t, $J=7.2\text{Hz}$, 4H), 3.30 (MeOH), 4.58 (t, $J=7.2\text{Hz}$, 4H), 4.70 (t, $J=7.2\text{Hz}$, 4H), 4.86 (H_2O), 6.42 (d, $J=13.2\text{Hz}$, 2H), 6.62 (dd, $J=13.2, 13.2\text{Hz}$, 2H), 7.62–7.70 (m, 3H), 7.95–8.12 (m, 6H), 8.28 (d, $J=7.2\text{Hz}$, 2H), 8.42 (s, 2H)

例 11 : 化合物 33 の合成

化合物 33 の合成ルートを以下に示した。



中間体 6 の合成

5-スルホー 2, 3, 3-トリメチルインドレニン (特開平 2-233658 記載の方法に従い合成) 24.0 g (0.1 mol)、2-ブロモプロピオン酸 23.0 g (0.15 mol) 及びトリエチルアミン 10.1 g (0.1 mol) を 160°C で 6 時間加熱攪拌した。反応後、メタノール 200 mL を加え室温まで冷却した後、生成した結晶を濾取し中間体 6 を得た。収量: 6.0 g (収率: 19.3%)

化合物 33 の合成

上記で得られた中間体 1 (3.1 g, 10 mmol) と 1, 7-ジアザ-1, 7-ジフェニル-4-メチル-1, 3, 5-ヘプタトリエン 1 塩酸塩 (特開平 8-295658 号公報記載の方法に従い合成) 1.5 g (5 mmol) をメタノール 20 mL に溶解し、トリエチルアミン 2.5 g (25 mmol) と無水酢酸 4.6 g (45 mmol) を加え、室温で 3 時間攪拌した。反応混合物に酢酸ナトリウム 3.3 g (33 mmol) を加え、室温で 30 分攪拌した。生成した結晶を濾取し、メタノール 20 mL で洗浄し化合物 33 を得た。
収量 : 2.0 g (収率 : 50.0%)

$^1\text{H-NMR}$ (D_2O) δ (ppm) 1.60 (s, 12 H), 2.30 (s, 3 H), 2.60 (t, 4 H, $J=7.2$ Hz), 4.20 (t, 4 H, $J=7.2$ Hz), 6.25 (d, 2 H, $J=14.5$ Hz), 6.55 (dd, 2 H, 14.5, 14.5 Hz), 7.25 (d, 2 H, $J=7.0$ Hz), 7.70-7.80 (m, 4 H), 8.00 (dd, 2 H, $J=14.5$, 14.5 Hz)

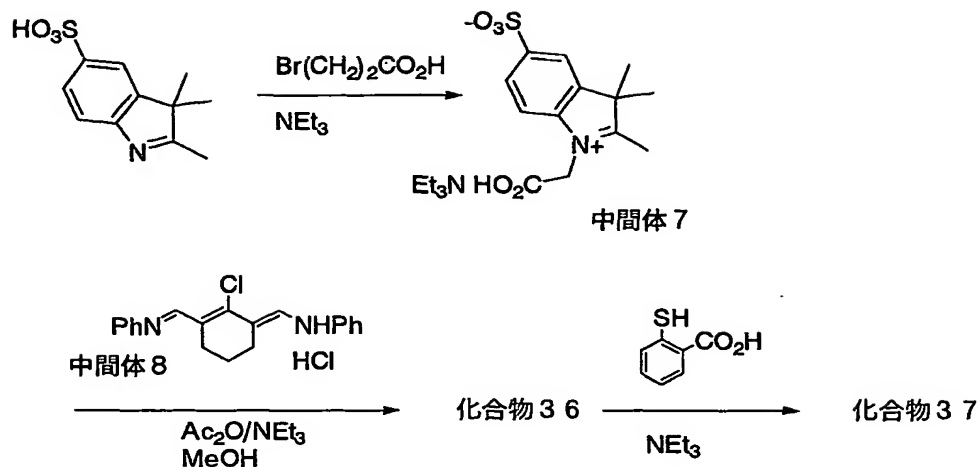
例 12 : 化合物 35 の合成

5-カルボキシー-2, 3, 3-トリメチルインドレニンから中間体 1 及び化合物 1 と同様の方法により合成した。収量 : 1.0 g

MS (FAB+, Glycerin) m/z = 691, 669

例 13 : 化合物 36 及び化合物 37 の合成

化合物 36 及び化合物 37 の合成ルートを以下に示した。



中間体 7 の合成

5-スルホ-2, 3, 3-トリメチルインドレニンとプロモ酢酸とから中間体 6 と同様の方法により合成した。収量：16.6g

化合物 3 6 の合成

中間体 7 と中間体 8 (Zh. Org. Khim., 13, pp.1189-1192, 1977) 記載の方法に従い合成) とから化合物 3 3 と同様の方法により合成した。収量：15.0 g

MS (FAB-, Glycerin) $m/z = 844$

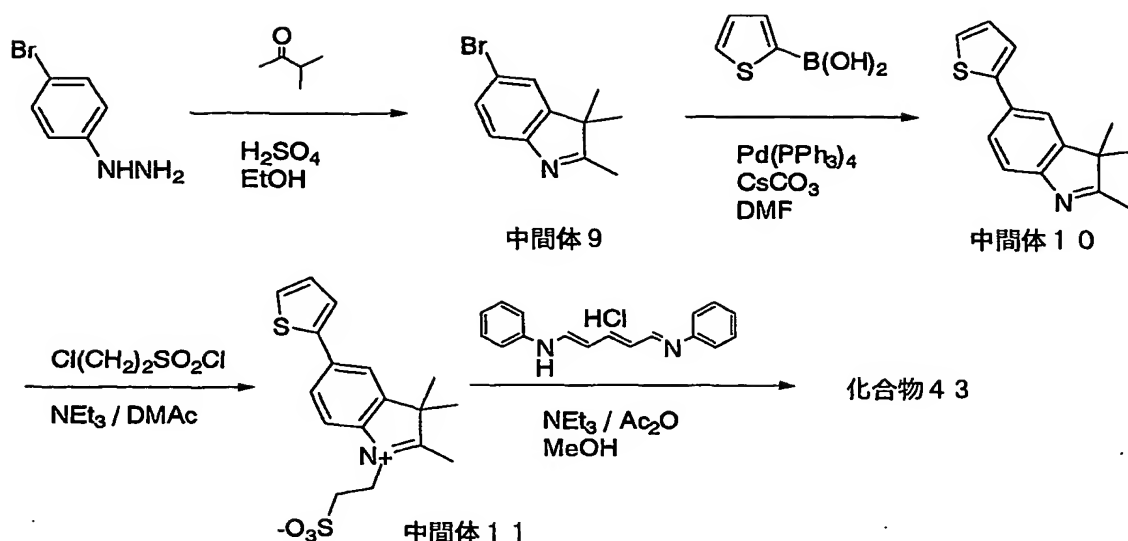
化合物 3 7 の合成

化合物 3 6 (4.2 g, 5 mmol) とトリエチルアミン 1.0 g を水 20 mL に加えた後、o-メルカプト安息香酸 0.93 g (6 mmol) を加え、室温で 1 時間攪拌した。これに酢酸カリウム 2.0 g (20 mmol) を加えた後、エタノール 20 mL を加え、生成した結晶を濾取し化合物 3 7 を得た。収量：1.3 g (収率：27%)

MS (FAB-, Glycerin) $m/z = 962$

例 1 4 : 化合物 4 3 の合成

化合物 4 3 の合成ルートを以下に示した。



中間体 9 の合成

4-ブロモフェニルヒドラジン 1 塩酸塩 73.8 g (0.33 mol) と 3-メチル-2-ブタノン 33.2 g (0.40 mol) をエタノール 450 mL に溶解し、濃硫酸 7.5 mL を加え攪拌下 8 時間加熱還流させた。室温まで冷却した後、減圧下約 100 mL にまで濃縮した。これに水 400 mL と酢酸エチル 400 mL を加えた後、水酸化ナトリウム水溶液で水相の pH を 7~8 に調整した。この液を酢酸エチルで抽出し、飽和食塩水で洗浄後、有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥し減圧濃縮した。この残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒 ヘキサン:酢酸エチル=5:1~1:1) により精製し、褐色の液体として中間体 9 が得られた。

収量: 58.6 g (収率: 76%)

中間体 10 の合成

中間体 9 (4.76 g, 20 mmol) と 2-チオフェンボロニックアシッド 3.84 g (30 mmol) をジメチルホルムアミド 50 mL に加え、パラジウムテトラキストリフェニルフォスフィン 1.16 g (1 mmol) と塩化セシウム 13.3 g (40 mmol) を加え、窒素雰囲気下 100°C で 4 時間加熱攪拌した。水 200 mL を加えた後、酢酸エチル 200 mL で抽出し飽和食塩水で洗浄後、有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥し減圧

濃縮した。この残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒 ヘキサン：酢酸エチル＝2：1～1：1）により精製し、褐色の固体として中間体10が得られた。

収量：2.80 g（収率：58%）

中間体11の合成

中間体10（1.40 g, 6 mmol）とトリエチルアミン 0.59 g（6 mmol）をジメチルホルムアミド 3 mL に加え、水冷下 2-クロロエタンスルホンクロリド 1.42 g（9 mmol）を少しずつ滴下した。室温で30分攪拌した後、水酸化ナトリウム 0.23 g（6 mmol）を水 2 mL に溶解した溶液を加え、室温で1時間攪拌した。これに酢酸エチル 50 mL を加え上澄みをデカンテーションにより除き、残渣を乾燥し中間体11を得た。この中間体11はさらに精製することなく次の反応に用いた。

化合物43の合成

上記で得られた中間体11と1, 7-ジアザ-1, 7-ジフェニル-1, 3, 5-ヘプタトリエン1塩酸塩 142 mg（0.5 mmol）をメタノール 5 mL に溶解し、トリエチルアミン 160 mg（2 mmol）と無水酢酸 230 mg（2 mmol）を加え、室温で7時間攪拌した。この混合物に酢酸エチル 20 mL を加え生じた結晶を濾取し、酢酸エチル 10 mL で洗浄した。この結晶をメタノール 10 mL に溶解した後、飽和酢酸カリウムメタノール溶液 10 mL を添加し生じた結晶を濾取し、メタノール 5 mL で洗浄した。これをセファデックス LH-20（溶離液 メタノール）で精製し、化合物43を得た。

収量：15mg（収率：2%（中間体2より））

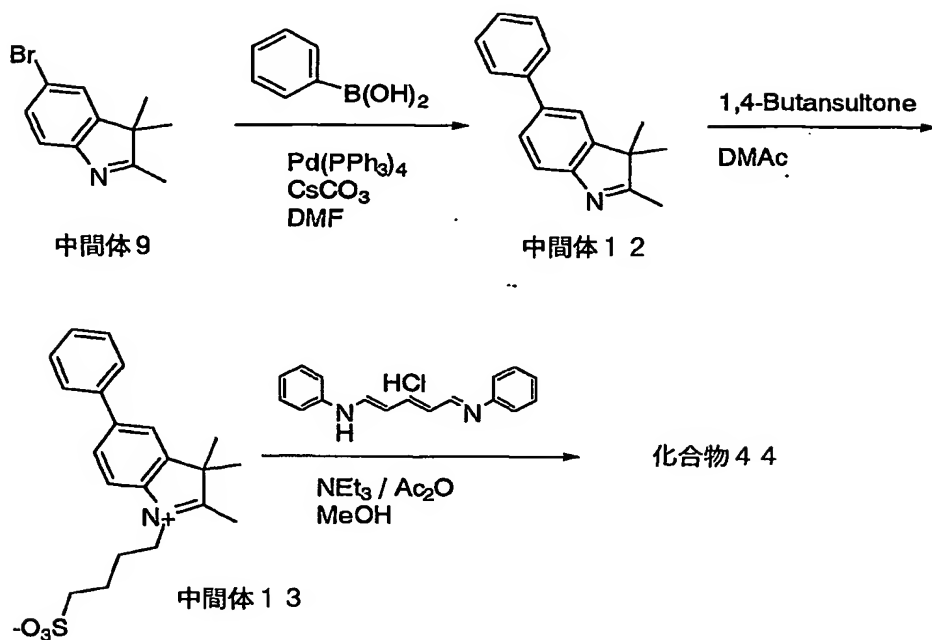
$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD) δ (ppm) 1.75 (s, 12 H), 3.25 (t, 4 H, $J=7.2$ Hz), 4.50 (t, 4 H, $J=7.2$ Hz), 6.40 (d, 2 H, $J=14.5$ Hz), 6.63 (dd, 2 H, 14.5, 14.5 Hz), 7.07-7.

1.2 (m, 2H), 7.33–7.45 (m, 6H), 7.53–7.75 (m, 5H), 7.96 (dd, 2H, $J=14.5, 14.5$ Hz)

MS (FAB-, Glycerin) $m/z = 760$

例 14：化合物 44 の合成

化合物 44 の合成ルートを以下に示した。



中間体 12 の合成

中間体 9 とジヒドロキシフェニルボランとから中間体 10 と同様の方法により合成した。収量：3.6 g (収率：77%)

中間体 13 の合成

中間体 12 1.40 g (6 mmol) と 1,4-ブタンサルトン 1.22 g (9 mmol) をジメチルアセトアミド 2 mL に溶解し、135°C で 5 時間加熱攪拌した。酢酸エチル 20 mL を加え、室温まで冷却した後、生じた結晶を濾過取し、酢酸エチル 10 mL で洗

浄した。収量：1.84 g (収率：84%)

化合物 4 4 の合成

中間体 1 3 1110 mg (3 mmol) と 1, 7-ジアザ-1, 7-ジフェニル-1, 3, 5-ヘプタトリエン 1 塩酸塩 285 mg (1 mmol) をメタノール 5 mL に溶解し、トリエチルアミン 480 mg (5 mmol) と無水酢酸 670 mg (7 mmol) を加え、室温で 7 時間攪拌した。これに酢酸エチル 50 mL を加え生じた結晶を濾取し、酢酸エチル 10 mL で洗浄した。この結晶をメタノール 5 mL に溶解した後、飽和酢酸カリウム メタノール溶液 10 mL を添加し生じた結晶を濾取し、メタノール 5 mL で洗浄した。これをセファデックス LH-20 (溶離液 メタノール) で精製し、化合物 4 4 を得た。

収量：250 mg (収率：30%)

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD) δ (ppm) 1.80 (s, 12 H), 1.95–2.05 (m, 8 H), 2.90 (t, 4 H, $J=7.2$ Hz), 4.20 (t, 4 H, $J=7.2$ Hz), 6.38 (d, 2 H, $J=14.5$ Hz), 6.62 (dd, 2 H, 14.5, 14.5 Hz), 7.30–7.48 (m, 8 H), 7.60–7.74 (m, 9 H), 7.93 (dd, 2 H, $J=14.5$, 14.5 Hz)

MS (FAB-, Nitrobenzylalcohol) $m/z = 803$

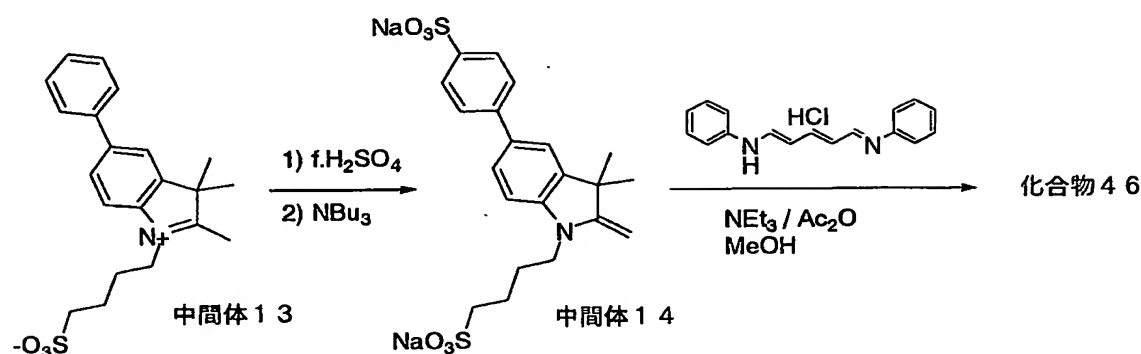
例 1 6 : 化合物 4 5 の合成

中間体 9 と 4-メチルメルカプトフェニルボロニックアシッドとから化合物 4 4 と同様の合成法で合成した。収量：15 mg

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD) δ (ppm) 1.68 (s, 12 H), 1.95–2.10 (m, 8 H), 2.50 (s, 6 H), 3.00 (t, 4 H, $J=7.2$ Hz), 4.10 (t, 4 H, $J=7.2$ Hz), 6.30 (d, 2 H, $J=14.5$ Hz), 6.62 (dd, 2 H, 14.5, 14.5 Hz), 7.20–7.70 (m, 19 H)

例 17：化合物 46 の合成

化合物 46 の合成ルートを以下に示した。



中間体 14 の合成

中間体 13 (740 mg, 2 mmol) を濃硫酸 10 mL に室温で溶解した後、氷冷し、30% 発煙硫酸 3.8 mL を少しずつ滴下した。滴下後、氷冷下で 10 分攪拌し、氷水 200 mL に注いだ。これを水酸化ナトリウムで中和し pH を 3～4 にした。これに塩化メチレン 200 mL を加えた後、トリブチルアミンを水相の pH が 7～8 になるまで加えた。塩化メチレン相を抽出し、硫酸マトリウムで乾燥した後、減圧濃縮した。この残渣にメタノール 5 mL を加え溶解した後、飽和酢酸カリウム メタノール溶液 5 mL を加え、生じた結晶を濾取した。収量：560 mg (収率：57%)

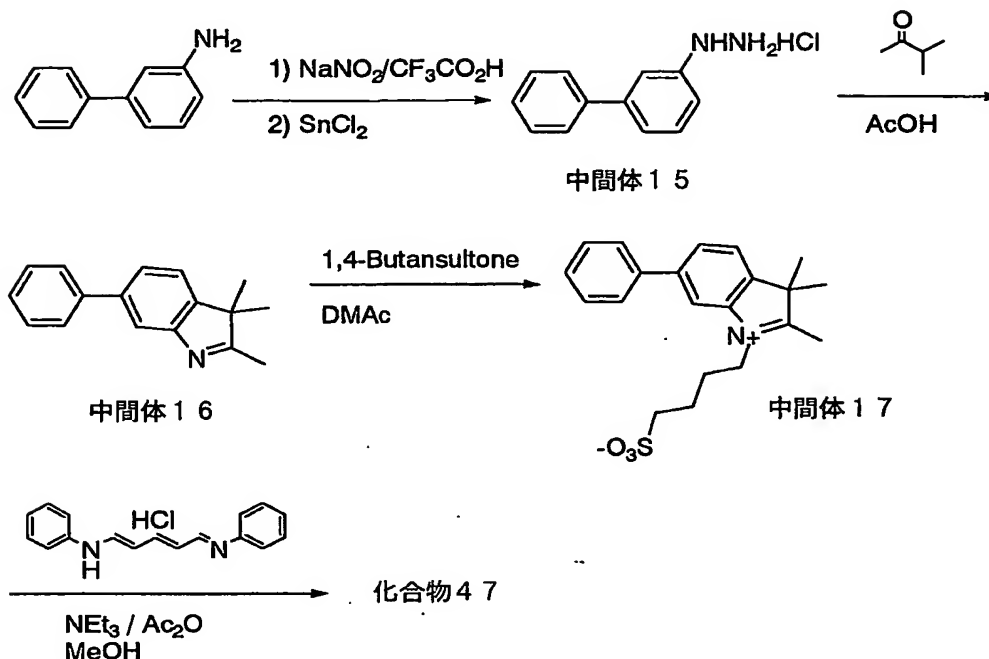
化合物 46 の合成

中間体 14 と 1, 7-ジアザ-1, 7-ジフェニル-1, 3, 5-ヘプタトリエン 1 塩酸塩とから化合物 43 と同様の方法により合成した。収量：20 mg

¹H-NMR (D₂O) δ (ppm) 1.45 (s, 12 H), 1.70–1.95 (m, 8 H), 2.90 (t, 4 H, J=7.2 Hz), 3.95–4.10 (m, 4 H), 5.96 (d, 2 H, J=14.5 Hz), 6.28 (dd, 2 H, 14.5, 14.5 Hz), 7.15–7.26 (m, 3 H), 7.46–7.65 (m, 14 H)

例 18 : 化合物 47 の合成

化合物 47 の合成ルートを以下に示した。



中間体 15 の合成

3-アミノジフェニル 25.0 g (0.15 mol) をトリフルオロ酢酸 100 mL に加え、氷-メタノールで内温 0°C に冷却した。これに亜硝酸ナトリウム 10.2 g (0.15 mol) を水 100 mL に溶解した溶液を、反応液の温度を 5°C 以下に保ちながら滴下した。滴下後、同温度で 15 分間攪拌した後、塩化第一スズ 100 g (0.54 mol) を濃塩酸 50 mL に溶解した溶液を反応液を 10°C 以下に保ちながら滴下した。滴下後、水 250 mL を加えて析出した結晶を濾取し、塩化メチレン 200 mL で洗浄した。得られた中間体 15 は乾燥後、そのまま中間体 8 の合成に用いた。

中間体 16 の合成

上記で得られた中間体 15 (全量) と 3-メチル-2-ブタノン 12.9 g (0.15 mol) を酢酸 140 mL に加え、 110°C で 2 時間 30 分加熱攪拌した。室温まで冷却後、

生成した結晶を濾過し、濾液を約 1/4 に減圧濃縮した。これに水 300 mL と酢酸エチル 300 mL を加え、生成した不溶物をセライトを用いて濾過した。濾液から酢酸エチル (300 mL, 200 mL×2 回) で抽出し、飽和炭酸水素原子ナトリウム水溶液、飽和食塩水で洗浄した後、硫酸ナトリウム上で乾燥し溶媒を減圧留去した。残渣をこの残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒 ヘキサン : 酢酸エチル = 3 : 1 ~ 2 : 1) により精製した。得られた結晶をヘキサン 50 mL から再結晶して中間体 16 を得た。収量 : 1.3 g (収率 : 4%)

化合物 47 の合成

中間体 16 から中間体 13 及び化合物 44 と同様の方法により合成した。収量 : 65 mg

MS (FAB-, Glycerin) $m/z = 842, 804$

$^1\text{H-NMR}$ (D_2O) δ (ppm) 1.70 (s, 12 H), 1.90–2.00 (m, 8 H), 2.90 (t, 4 H, $J = 7.2 \text{ Hz}$), 4.10 (t, 4 H, $J = 7.2 \text{ Hz}$), 6.22 (d, 2 H, $J = 14.5 \text{ Hz}$), 6.55 (dd, 2 H, 14.5, 14.5 Hz), 7.30–7.60 (m, 17 H), 7.77 (dd, 2 H, $J = 14.5, 14.5 \text{ Hz}$)

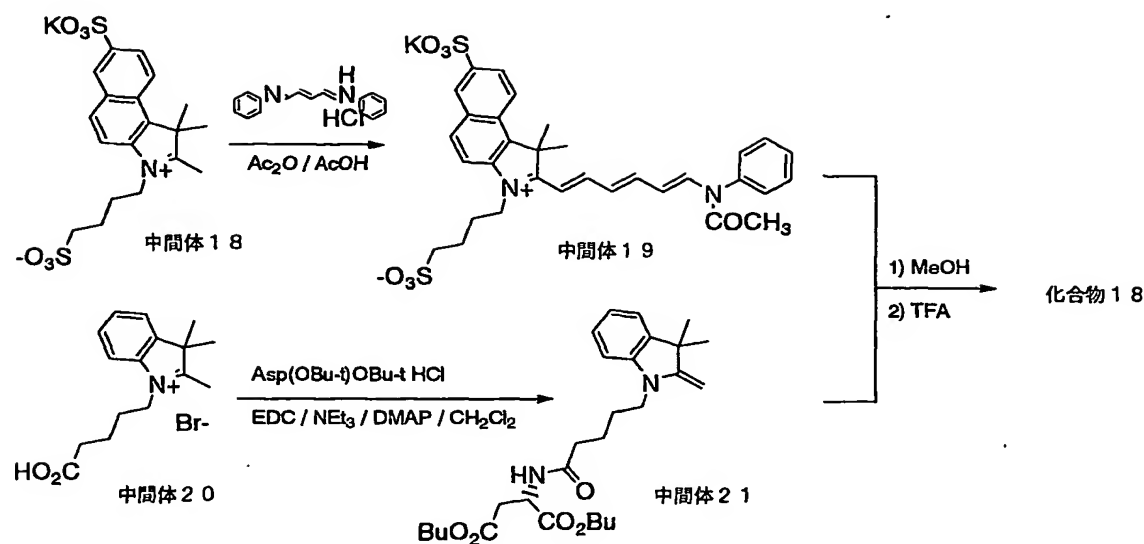
例 19 : 化合物 48 の合成

中間体 17 から化合物 3 と同様の方法により合成した。収量 : 55 mg

$^1\text{H-NMR}$ (D_2O) δ (ppm) 1.45 (s, 12 H), 1.85–2.00 (m, 8 H), 3.00 (t, 4 H, $J = 7.2 \text{ Hz}$), 3.92 (t, 4 H, $J = 7.2 \text{ Hz}$), 6.12 (d, 2 H, $J = 14.5 \text{ Hz}$), 6.50 (dd, 2 H, 14.5, 14.5 Hz), 7.15–8.00 (m, 17 H)

例 20 : 化合物 18 の合成

化合物 18 の合成ルートを以下に示した。



中間体 18 の合成

中間体 5 5.70 g (0.02 mol)、トリエチルアミン 2.02 g (0.02 mol) 及び 1, 4-ブタンサルホン 5.45 g (0.04 mol) をスルホラン 5 ml に加え、150℃で12時間反応させた後、アセトン100 ml を加え上澄みをデカンテーションにより除いた。残渣にメタノール30 ml を加え溶解させた後、酢酸カリウム飽和メタノール溶液50 ml を加え、生じた結晶を濾過し、中間体 19 を得た。

収量 : 7.45 g (収率 : 80%)

中間体 19 の合成

中間体 18 3.24 g (7 mmol) と 1, 7-ジアザ-1, 7-ジフェニル-1, 3, 5-ヘプタトリエン 1 塩酸塩 1.42 g (5 mmol) を無水酢酸 20 ml 及び酢酸 5 ml に加え、80℃で30分間反応させた。これを酢酸エチル 300 ml 中に加え、生成した結晶を濾過し中間体 19 を得た。収量 : 3.3 g (収率 : 100%)

中間体 21 の合成

2, 3, 3-トリメチルインドレニンと5-ブロモ吉草酸とから得られる中間体 20 1.00 g (2.9 mmol), L-アスパラギン酸-γ-トープチルエステル塩酸塩 1.24 g (4.4 mmol)、ジメチルアミノピリジン 34 mg (0.3 mmol)、1-エチル-3-(3-ジメチルアミノプロピル)-カルボジイミド塩酸塩 (EDC) 0.68 g (3.5 mmol)、トリエチルアミン 0.33 (3.2 mmol) を塩化メチレン 20 ml 中に加え、室温で7時間反応させた。これに塩化メチレン 150 ml と水 150 ml を加え、塩化メチレン層を抽出した。塩化メチレン層を飽和食塩水 100 ml で洗浄した後、溶媒を留去する事で中間体 21 を得た。

収量: 1.2 g (収率 85%)

化合物 19 の合成

中間体 19 330 mg (0.5 mmol)、中間体 21 490 mg (1 mmol) 及びトリエチルアミン 300 mg (3 mmol) をメタノール 5 ml 中に加え、室温で一晩反応させた。これを直接セファデックス (LH20、溶離液: メタノール) で精製した。得られた色素にトリフルオロ酢酸 5 ml を加え、室温で15分間反応させた。トリフルオロ酢酸を減圧下濃縮した後、アセトン 20 ml を加え、生成した結晶を濾過した。これをセファデックス (LH20、溶離液: メタノール) で精製し、化合物 19 を得た。収量: 10 mg

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD) δ ppm 1.71 (s, 6H), 1.73–1.90 (m, 4H), 1.98 (s, 6H), 2.00–2.13 (m, 4H), 2.33 (t, $J=7.2\text{Hz}$, 2H), 2.65 (t, $J=7.2\text{Hz}$, 2H), 2.91 (t, $J=7.2\text{Hz}$, 2H), 4.00–4.28 (m, 4H), 4.50 (t, $J=7.2\text{Hz}$, 4H), 6.36 (d, $J=13.2\text{Hz}$, 2H), 6.61 (dd, $J=13.2, 13.2\text{Hz}$, 2H), 7.20–7.48 (m, 4H), 7.54–7.68 (m, 2H), 7.90–8.10 (m, 4H), 8.25 (d, $J=6.9\text{Hz}$,

1H), 8.42 (s, 1H)

例 21 : 化合物 49 の合成

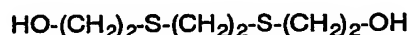
中間体 19 330mg (0.5mmol)、中間体 17 371mg (1mmol)、トリエチルアミン 300mg (3mmol) 及び無水酢酸 300mg (3mmol) をメタノール 5ml 中に加え、室温で 2 時間反応させた。これを直接セファデックス (LH20、溶離液：メタノール) で精製、化合物 49 を得た。収量：18mg

¹H-NMR (CD₃OD) δppm 1.71 (s, 6H), 1.90–2.10 (m, 8H), 1.97 (s, 6H), 2.87–2.95 (m, 4H), 4.10–4.30 (m, 4H), 6.38–6.45 (m, 2H), 6.62 (d, J=13.2Hz, 2H), 7.32–7.70 (m, 10H), 7.90–8.10 (m, 4H), 8.27 (d, J=6.9Hz, 1H), 8.42 (s, 1H)

試験例 1

1. ハロゲン化銀乳剤の調製

水 850 mL にゼラチン 34 g を溶解し、65°C に加温された容器に塩化ナトリウム 1.7g、臭化カリウム 0.1 g、および下記化合物 (A)



を 70 mg 入れた後、170 g の硝酸銀を含む水溶液 500 ml と、イリジウムと完成ハロゲン化銀モル比が 5×10^{-7} となるようなヘキサクロロイリジウム (III) 酸カリウムと、さらに塩化ナトリウム 12 g 及び臭化カリウム 98 g を含む水溶液 500 mL とをダブルジェット法により添加して、平均粒子サイズが $0.35 \mu\text{m}$ の立方体単分散塩臭化銀粒子を調製した。この乳剤を脱塩処理後、ゼラチン 50 g を加え、pH 6.5、pAg 8.1 に合わせてチオ硫酸ナトリウム 2.5 mg と塩化金酸 5 mg を加えて、65°C で化学増感を施した後、4-ヒドロキシ-6-メチル-1, 3, 3a, 7-テトラザインデン 0.2 g を加え、急冷固化した (乳剤 A)。

次に上記ゼラチン溶液の加温を 40°Cとした以外は乳剤 A と同様にして 0.3・の立方体単分散塩臭化銀粒子を調製し、脱塩処理後、ゼラチン 50 g を加え、pH 6.5、pAg 8.1 に合わせた。この乳剤にチオ硫酸ナトリウム 2.5 mg と塩化金 5 mg を加えて、65°Cで化学増感後、4-ヒドロキシ-6-メチル-1, 3, 3 a, 7-テトラザインデン 0.2 g を加え、急冷固化し乳剤 B を調整した。

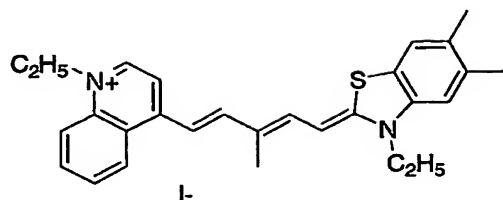
2. 乳剤塗布液の調製

乳剤 (A) と (B) を重量比 1 : 1 で混合し、ハロゲン化銀 1 モル当り下記添加剤を加え乳剤塗布液とした。

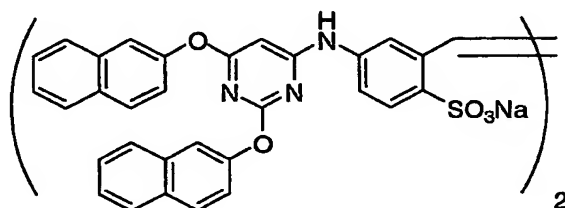
(乳剤塗布液処方)

イ. 分光増感色素〔2〕	1.0×10^{-4} モル
ロ. 強色増感剤〔3〕	0.7×10^{-3} モル
ハ. 保存性改良剤〔4〕	1×10^{-3} モル
ニ. ポリアクリルアミド (分子量 4 万)	7.5 g
ホ. デキストラン	7.5 g
ヘ. トリメチロールプロパン	1.6 g
ト. ポリスチレンスルホン酸 Na	1.2 g
チ. ポリ (エチルアクリレート/メタクリル酸) のラテックス	12 g
リ. N, N'-エチレンビス- (ビニルスルホンアセトアミド)	3.0 g
ヌ. 1-フェニル-5-メルカプト-テトラゾール	50 mg

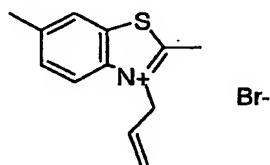
分光増感色素〔2〕



強色増感剤〔3〕



保存性改良剤〔4〕



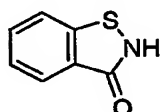
3. 乳剤層の表面保護層塗布液の調製

容器を 40℃ に加温し、下記に示す処方で添加剤を加えて塗布液とした。

(乳剤層の表面保護層塗布液処方)

イ. ゼラチン	100 g
ロ. ポリアクリルアミド (分子量 4 万)	12 g
ハ. ポリスチレンスルホン酸ソーダ (分子量 60 万)	0.6 g
ニ. N, N'-エチレンビス- (ビニルスルホンアセトアミド)	2.2 g
ホ. ポリメチルメタクリレート微粒子 (平均粒子サイズ 2.0・)	2.7 g
ヘ. 1-オクチルフェノキシエトキシエタンスルホン酸ナトリウム	1.8 g
ト. C ₁₆ H ₃₃ O-(CH ₂ CH ₂ O) ₁₀ -H	4.0 g
チ. ポリアクリル酸ソーダ	6.0 g

リ. $C_8F_{17}SO_3K$	70 mg
ヌ. $C_8F_{17}SO_2N(C_3H_7)(CH_2CH_2O)_4(CH_2)_4-SO_3Na$	70 mg
ル. NaOH (1 N)	6 ml
ヲ. メタノール	90 ml
ワ. かぶり防止化合物 X	0.06 g



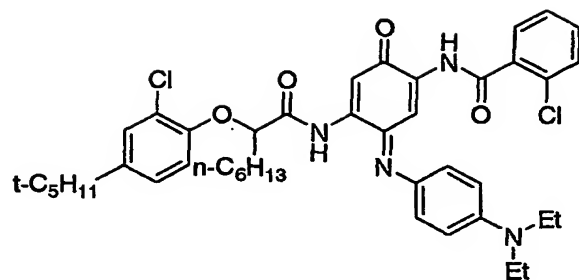
4. バック層塗布液の調製

容器を 40°C に加温し、下記に示す処方で添加剤を加えてバック層塗布液とした。

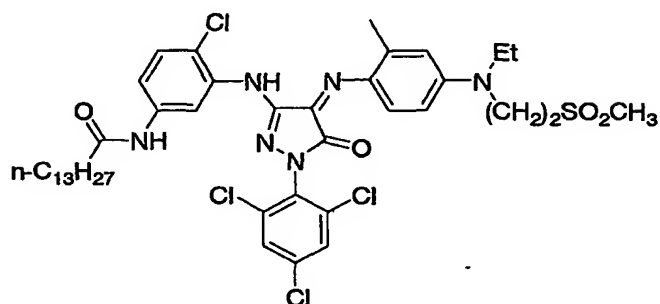
(バック層塗布液処方)

イ. ゼラチン	100 g
ロ. 染料〔A ; 本発明化合物 3〕	4.2 g
ハ. ポリスチレンスルホン酸ソーダ	1.2 g
ニ. ポリ (エチルアクリレート / メタクリル酸) ラテックス	5 g
ホ. N, N'-エチレンビス- (ビニルスルホンアセトアミド)	4.8 g
ヘ. かぶり防止化合物 X	0.06 g
ト. 染料〔B〕	0.3 g
チ. 染料〔C〕	0.05 g
リ. コロイダルシリカ	15 g

染料〔B〕



染料〔C〕



5. バックの表面保護層塗布液の調製

容器を 40℃に加熱し、下記に示す処方で添加剤を加えて塗布液とした。(バックの表面保護層塗布液処方)

イ. ゼラチン	100 g
ロ. ポリスチレンスルホン酸ソーダ	0.5 g
ハ. N, N'-エチレンビス- (ビニルスルホンアセトアミド)	1.9 g
ニ. ポリメチルメタクリレート微粒子 (平均粒子サイズ 4.0・)	4 g
ホ. 4-オクチルフェノキシエトキシエタンスルホン酸ナトリウム	2.0 g
ヘ. NaOH (1 N)	6 ml
ト. ポリアクリル酸ソーダ	2.4 g
チ. $C_{16}H_{33}O-(CH_2CH_2O)_{10}-H$	4.0 g
リ. $C_8F_{17}SO_3K$	70 mg
ヌ. $C_8F_{17}SO_2N(C_3H_7)(CH_2CH_2O)_4(CH_2)_4-SO_3Na$	70 mg

ル. メタノール	150 ml
ヲ. かぶり防止化合物 X	0.06 g

6. 写真材料の作成

前述のバック層塗布液をバック層の表面保護層塗布液とともにポリエチレンテレフタレート支持体の側に、ゼラチン総塗布量が 3 g/m^2 となるように塗布した。これに続いて支持体の反対の側に前述の乳剤塗布液と表面保護層塗布液とを、塗布 Ag 量が 2.3 g/m^2 でかつ表面保護層のゼラチン塗布量が 1 g/m^2 となるように塗布した(写真材料 1)。さらに、染料〔A〕の代わりにおよび本発明化合物(13、30及び44)を同量用いた以外は全く同様にして写真材料2、3及び4を作成した。

写真材料1～4に783 nmの半導体レーザーを用いて 10^{-7} 秒のスキヤニング露光を行ないローラー搬送型自動現像機を用いて、下記現像液〔I〕、定着液〔I〕にて現像処理した。現像時間は7秒、定着は7秒、水洗は4秒、水切り・乾燥は11秒である。この時、搬送スピードは3000 mm/分であった。

現像液〔I〕組成

水酸化カリウム	29 g
亜硫酸ナトリウム	31 g
亜硫酸カリウム	44 g
エチレントリアミン四酢酸	1.7 g
硼酸	1 g
ハイドロキノン	30 g
ジエチレングリコール	29 g
1-フェニル-3-ピラゾリドン	1.5 g
グルタルアルデヒド	4.9 g
5-メチルベンゾトリアゾール	60 mg

5-ニトロインダゾール	0.25 g
臭化カリウム	7.9 g
酢酸	18 g
	up to 1000 ml
	pH 10.3

定着液〔I〕組成

チオ硫酸アンモニウム	140 g
亜硫酸ナトリウム	15 g
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム・二水塩	20 mg
水酸化ナトリウム	7 g
硫酸アルミニウム	10 g
硼酸	10 g
硫酸	3.9 g
酢酸	15 g
	水にて up to 1000 ml
	pH 4.30

画質の評価は1（フリッジが多く非常に画質が悪い）から5（フリッジがなく、シャープな画像）までの5段階評価で行った。残色の評価は1（残色が非常に多い）から5（残色が全くない）までの5段階で行った。得られた結果を表1に示す。表1の結果より、本発明の化合物を含有するハロゲン化銀写真感光材料は赤外域の波長による露光、現像処理により画質の良好な画像を与え、現像処理後の残色が少ないという優れた効果を有することが明らかである。

表 1

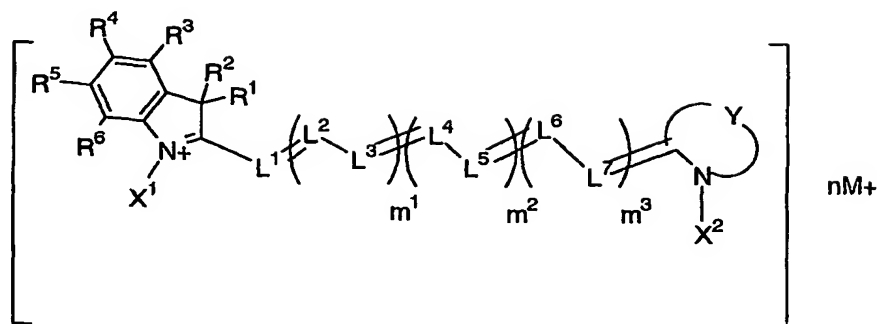
写真材料	本発明化合物	画質	処理後の残色	備考
1	3	5	4	本発明
2	1 3	5	5	本発明
3	3 3	5	5	本発明
4	4 7	5	4	本発明

産業上の利用可能性

本発明の化合物は、ハロゲン化銀写真感光材料の製造に有用であり、例えば親水性コロイド層などに配合することができる。本発明の化合物を用いると、赤外域の波長による露光、現像処理により画質の良好な画像を与え、現像処理後の残色が少ないハロゲン化銀写真感光材料を提供できる。

請求の範囲

1. 下記の一般式 (I) :

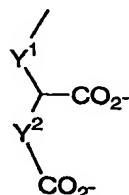


[式中、R¹及びR²はそれぞれ独立に炭素数1～10の置換若しくは無置換のアルキル基又は置換若しくは無置換のアリール基を示し、R¹及びR²は互いに結合して環を形成してもよく；R³、R⁴、R⁵、及びR⁶はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1～6の置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換のヘテロアリール基、ハロゲン原子、シアノ基、カルボキシル基、又はスルホ基を示し、R³、R⁴、R⁵、及びR⁶からなる群から選ばれる隣接する2個の基は互いに連結して環を形成していてもよく；X¹及びX²はそれぞれ独立に炭素数1～15の置換若しくは無置換のアルキル基又は置換若しくは無置換のアリール基を示すが、X¹及びX²に存在するカルボキシル基の総個数は4個以下であり、ただし、X¹及びX²に存在するカルボキシル基の総個数が0又は1個の場合には、X¹及びX²はそれぞれ独立に炭素数1～5のカルボキシアルキル基又は炭素数1～5のスルホアルキル基であり、かつR³、R⁴、R⁵、及びR⁶の少なくとも1つは置換若しくは無置換のアリール基又は置換若しくは無置換のヘテロアリール基を示し；m¹は0又は1を示し；m²は0又は1を示し；m³は0又は1を示し；L¹、L²、L³、L⁴、L⁵、L⁶、及びL⁷はそれぞれ独立に置換又は無置換のメチン基を示し、上記メチン基のうち2以上のメチン基が置換基を有する場合には、該置換基は互いに連結して環を形成してもよく、

ただし、 X^1 及び X^2 がそれぞれ1つずつのカルボキシル基を有する場合には、 L^1 、 L^2 、 L^3 、 L^4 、 L^5 、 L^6 、及び L^7 からなる群から選ばれる少なくとも一つのメチン基は置換基を有するメチン基であり、かつ R^4 はスルホ基を示し； M は水素原子、金属、又はアンモニウム4級塩を示し； Y は5ないし10員のヘテロ環（該ヘテロ環は縮合環であってもよい）を形成するのに必要な非金属元素を示し； n は電荷を中和するために必要な1～7の整数を示す]で表される化合物又はその塩。

2. m^1 、 m^2 、及び m^3 が同時に1である請求の範囲第1項に記載の化合物又はその塩。

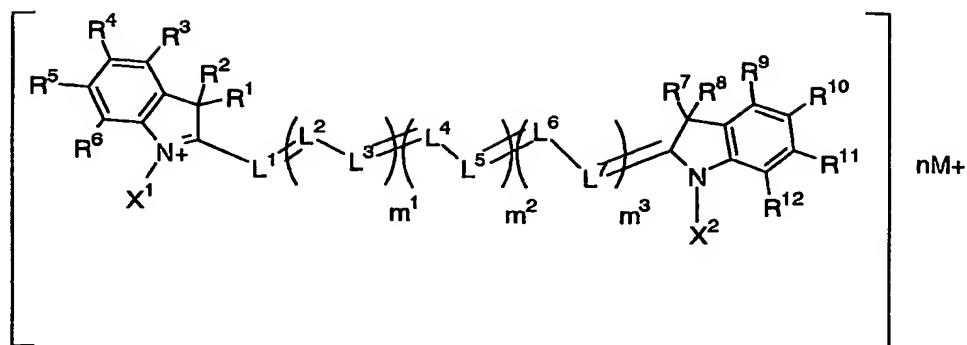
3. X^1 が下記の式 (i) :



（式中、 Y^1 及び Y^2 はそれぞれ独立に置換又は無置換の2価の連結基を示す）で表される基である請求の範囲第1項又は第2項に記載の化合物又はその塩。

4. X^1 及び X^2 がそれぞれ独立に炭素数1～5のカルボキシアルキル基又は炭素数1～5のスルホアルキル基であり、かつ R^3 、 R^4 、 R^5 、及び R^6 の少なくとも1つが置換若しくは無置換のアリール基又は置換若しくは無置換のヘテロアリール基である請求の範囲第1項ないし第3項のいずれか1項に記載の化合物又はその塩。

5. 下記の一般式 (II) :

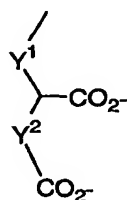


〔式中、 R^1 、 R^2 、 R^7 、及び R^8 はそれぞれ独立に炭素数1～10の置換若しくは無置換のアルキル基又は置換若しくは無置換のアリール基を示し、 R^1 と R^2 、及び／又は R^7 と R^8 は互いに結合して環を形成してもよく； R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、及び R^{12} はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1～6の置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換のヘテロアリール基、ハロゲン原子、シアノ基、カルボキシ基、又はスルホ基を示し、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、及び R^{12} は互いに連結して環を形成してもよく； X^1 及び X^2 はそれぞれ独立に炭素数1～15の置換若しくは無置換のアルキル基又は置換若しくは無置換のアリール基を示すが、 X^1 及び X^2 に存在するカルボキシ基の総個数は4個以下であり、ただし、 X^1 及び X^2 に存在するカルボキシ基の総個数が0又は1個の場合には X^1 及び X^2 はそれぞれ独立に炭素数1～5のカルボキシアルキル基又は炭素数1～5のスルホアルキル基であり、かつ R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、及び R^{12} の少なくとも1つは置換若しくは無置換のアリール基又は置換若しくは無置換のヘテロアリール基を示し、； m^1 は0又は1を示し； m^2 は0又は1を示し； m^3 は0又は1を示し； L^1 、 L^2 、 L^3 、 L^4 、 L^5 、 L^6 、及び L^7 はそれぞれ独立に置換又は無置換のメチン基を示し、上記メチン基のうち2以上のメチン基が置換基を有する場合には、該置換基は互いに連結して環を形成してもよく、ただし、 X^1 及び X^2 がそれぞれ1つずつのカルボキシ基を有する場合は、 L^1 、 L^2 、 L^3 、 L

4. L^5 、 L^6 、及び L^7 からなる群から選ばれる少なくとも一つのメチン基は置換基を有するメチン基であり、かつ R^4 及び R^{10} はスルホ基を示し； M は水素原子、金属、又はアンモニウム4級塩を示し； n は電荷を中和するために必要な1～7の整数を示す] で表される請求項1に記載の化合物又はその塩。

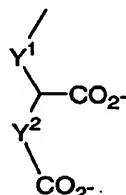
6. m^1 、 m^2 、及び m^3 が同時に1である請求項5に記載の化合物又はその塩。

7. X^1 が下記の式 (i) :



(式中、 Y^1 及び Y^2 はそれぞれ独立に置換又は無置換の2価の連結基を示す) で表される基である請求項5又は6に記載の化合物又はその塩。

8. X^1 及び X^2 がそれぞれ独立に下記の式 (i) :

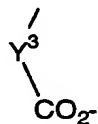


(式中、 Y^1 及び Y^2 はそれぞれ独立に置換又は無置換の2価の連結基を示す) で表される基である請求項5又は6に記載の化合物又はその塩。

9. R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、及び R^{12} の少なくとも1つが置換若しくは無置換のアリール基又は置換若しくは無置換のヘテロアリール基である請求項5ないし8のいずれか1項に記載の化合物又はその塩。

10. X^1 及び X^2 がそれぞれ独立に炭素数1～5のカルボキシアルキル基又は炭素数1～5のスルホアルキル基であり、かつ R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、及び R^{12} の少なくとも1つが置換若しくは無置換のアリール基又は置換若しくは無置換のヘテロアリール基である請求項5ないし8のいずれか1項に記載の化合物又はその塩。

11. X^1 及び X^2 がそれぞれ独立に下記式：



(式中、 Y^3 は炭素数 1 ～ 10 の炭化水素基を示す) で表される基であり、 L^1 、 L^2 、 L^3 、 L^4 、 L^5 、 L^6 、及び L^7 からなる群から選ばれる少なくとも一つのメチン基は置換基を有するメチン基であり、かつ R^4 及び R^{10} はスルホ基である請求項 5 ないし 10 のいずれか 1 項に記載の化合物又はその塩。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/06689

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C09B23/04, G03C1/14, G03C1/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C09B23/00-23/16, G03C1/14, G03C1/20

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

REGISTRY (STN), CAPLUS (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X P,Y	DE 19957007 A1 (FEW Chemicals GmbH Wolfen), 31 May, 2001 (31.05.01) (Family: none)	1,5,11 2,6
X	JP 5-307233 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 19 November, 1993 (19.11.93), & EP 568022 A1	1,2,3,5, 6-8,11
X	JP 6-95282 A (Mitsubishi Paper Mills Ltd.), 08 April, 1994 (08.04.94) (Family: none)	1,2,4-6,9, 10
X	JP 6-316674 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 15 November, 1994 (15.11.94) (Family: none)	1,2,5,6,11
X Y	JP 4-358143 A (Konica Corporation), 11 December, 1992 (11.12.92) (Family: none)	1,5,11 2,6
Y	JP 2000-94836 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 04 April, 2000 (04.04.00) (Family: none)	1,2,5,6
Y	JP 10-195319 A (Mitsubishi Paper Mills Ltd.), 28 July, 1998 (28.07.98) (Family: none)	1,2,5,6

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 19 October, 2001 (19.10.01)	Date of mailing of the international search report 06 November, 2001 (06.11.01)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C09B23/04, G03C1/14, G03C1/20

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C09B23/00~23/16, G03C1/14, G03C1/20

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

REGISTRY (STN), CAPLUS (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P, X P, Y	DE 19957007 A1 (FEW Chemicals GmbH Wolfen) 31. 5月. 2001 (31. 05. 01) (ファミリーなし)	1, 5, 11 2, 6
X	JP 5-307233 A (富士写真フイルム株式会社) 19. 11月. 1993 (19. 11. 93) & EP 568022 A1	1, 2, 3, 5, 6-8, 11
X	JP 6-95282 A (三菱製紙株式会社) 8. 4月. 1994 (08. 04. 94) (ファミリーなし)	1, 2, 4-6, 9, 10

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に関する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

- の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

19. 10. 01

国際調査報告の発送日

06.11.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

穴 吹 智 子

4H

8413

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 6-316674 A(富士写真フィルム株式会社) 15. 11月. 1994(15. 11. 94) (ファミリーなし)	1, 2, 5, 6, 11
X Y	JP 4-358143 A(コニカ株式会社) 11. 12月. 1992(11. 12. 92) (ファミリーなし)	1, 5, 11 2, 6
Y	JP 2000-94836 A(富士写真フィルム株式会社) 4. 4月. 2000(04. 04. 00) (ファミリーなし)	1, 2, 5, 6
Y	JP 10-195319 A(三菱製紙株式会社) 28. 7月. 1998(28. 07. 98) (ファミリーなし)	1, 2, 5, 6